

Кинетические особенности синтеза композиционно-однородных сополимеров н-бутилакрилата и стирола с заданными показателями преломления

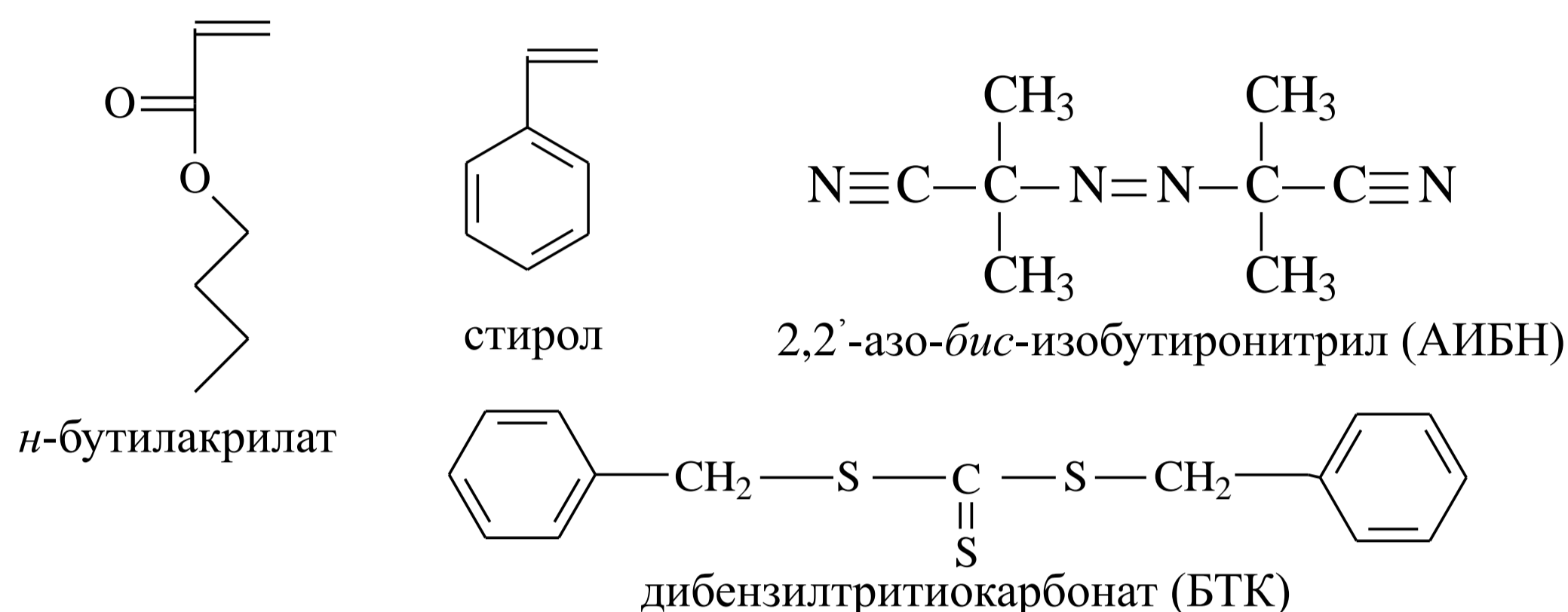
Ваганов Е.В., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, e-mail: vaganov@icp.ac.ru

Перспективными способами создания ударопрочных органических стёкол является полиметилметакрилат с эластомером (сополимеры, блок-сополимеры, звездообразные полимеры). При этом для сохранения оптической прозрачности необходимо, чтобы добавка была композиционно-однородной и имела показатель преломления равный показателю преломления ПММА ($n_D = 1.492$).

Цель работы изучение кинетических особенностей синтеза композиционно-однородных эластомеров на основе сополимеров н-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ) методом радикальной полимеризации в режиме обратимой передачи цепи с дальнейшим их использованием в качестве прекурсоров звездообразных полимеров – модификаторов ПММА.

ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ:



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

- **Кинетику радикальной полимеризации** исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения dQ/dt в изотермических условиях,
- **Молекулярно-массовые характеристики сополимеров** определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters», снабженным дифференциальным рефрактометром (RI) хроматограф и «Waters Alliance GPCV 2000» с детектором многоуглового светорассеяния DAWN HELEOS II Wyatt (RI+MALLS),
- **Показатель преломления сополимеров** определяли с помощью лабораторного рефрактометра «RMI» при $T_{ком.} = 19-22^\circ\text{C}$.

Табл. 1. Начальные условия проведения радикальной сополимеризации БА и СТ (соот. 95:5 мас.%) в растворе толуола (50 мас. %) в режиме «живых» цепей. $[AIBN]_0 = 0.03$ моль/л., $T = 80^\circ\text{C}$.

№ опыта	$M_{теор.}$ г/моль	$[BA]_0$, моль/л	$[ST]_0$, моль/л	$[BTK]_0$, моль/л
1	5000	3.42	0.20	0.077
2	10000	3.39	0.24	0.039
3	50000	3.37	0.22	0.008
4	100000	3.36	0.22	0.004
5	200000	3.32	0.20	0.002

Табл. 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА и СТ, синтезированных в условиях опытов в табл. 1.

№	$M_{теор.}$ г/моль	RI			RI+MALLS		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
1	5000	3200	5400	1.7	5400	6500	1.2
2	10000	4100	9200	2.2	9400	10900	1.2
3	50000	5900	21200	3.6	16700	24700	1.5
4	100000	6000	24700	4.1	19400	30400	1.6
5	200000	5800	29600	5.1	22300	36800	1.7

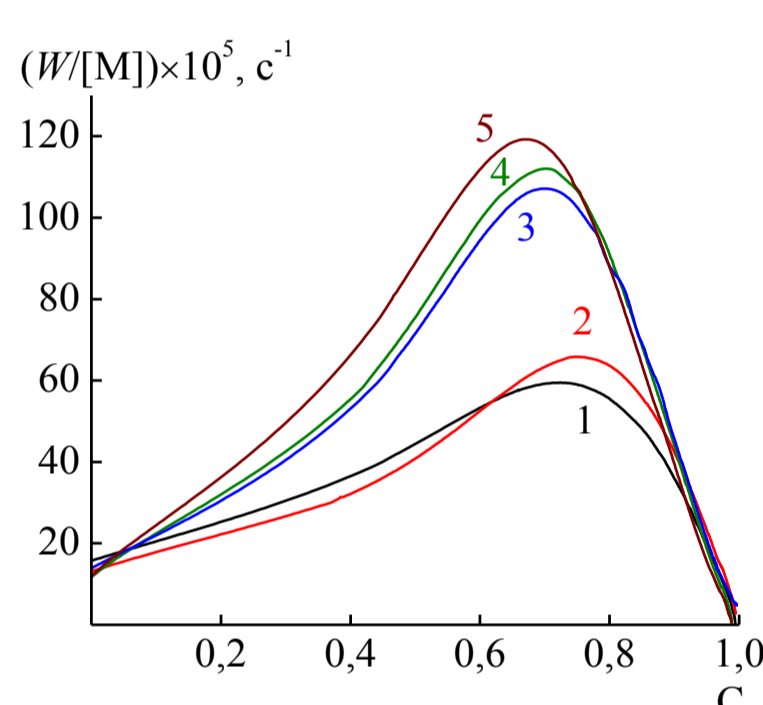


Рис. 1. Кинетические кривые ОПЦ-сополимеризации БА и СТ в координатах «приведенная скорость ($W/[M]$) – конверсия по двойным связям (C)».

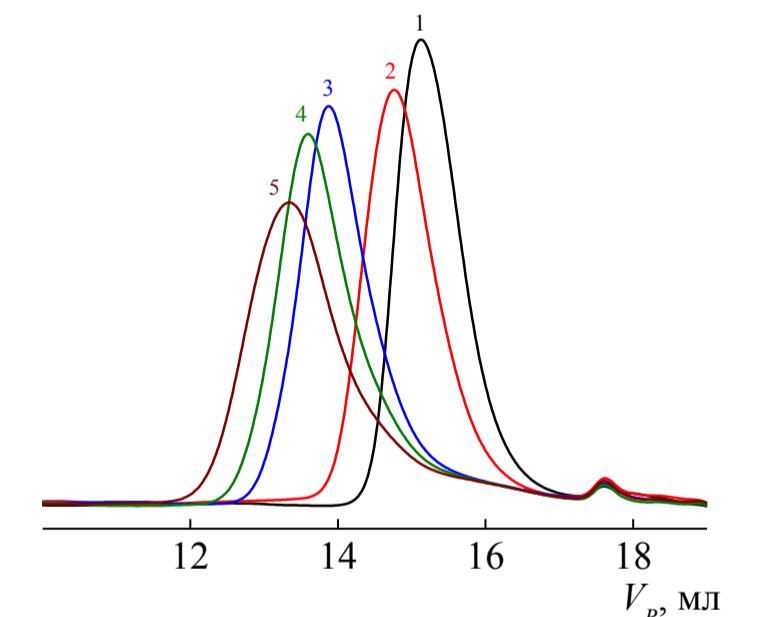


Рис. 2. Хроматограммы сополимеров БА и СТ, детектируемые рефрактометрическим детектором RI. Площади под кривыми нормированы к единице.

Табл. 3. Начальные условия проведения радикальной сополимеризации БА и СТ в растворе толуола (50 мас. %) в режиме «живых» цепей. $[AIBN]_0 = 1/2[BTK]_0$, $T = 80^\circ\text{C}$.

№ опыта	$M_{теор.}$	Соот. БА и СТ, мас. %	$[BA]_0$, моль/л	$[ST]_0$, моль/л	$[BTK]_0$, моль/л
6	50000	95:5	3.30	0.20	0.0077
7		94:6	3.25	0.25	0.0076
8		93:7	3.25	0.29	0.0075
9		90:10	3.41	0.47	0.0070
10		88:12	3.09	0.59	0.0067
11	100000	85:15	3.01	0.63	0.0063
12		95:5	3.27	0.21	0.0039
13		94:6	3.32	0.28	0.0038
14		93:7	3.25	0.29	0.0038
15		90:10	3.19	0.42	0.0035
16		88:12	3.12	0.51	0.0033
17		85:15	3.01	0.64	0.0031

Табл. 4. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров БА и СТ, синтезированных в условиях опытов в табл. 3.

№	$M_{теор.}$	Соот. БА и СТ	RI		
			M_n	M_w	PDI
6	49700	95:5	21000	39500	1.9
6*	36300	95:5	23500	34900	1.5
7	47500	94:6	19200	45500	2.4
8*	36100	93:7	20000	28600	1.4
9*-п	39100	90:10	22900	32600	1.4
10	44300	88:12	28300	48100	1.7
10*	36500	88:12	23300	37300	1.6
11	26200	85:15	29000	45500	1.6
12	94000	95:5	35900	72700	2.0
12-п	94000	95:5	41600	66300	1.6
13*	73100	94:6	34200	55700	1.6
14	89000	93:7	42200	88800	2.1
15	49100	90:10	34500	59100	1.7
17	35200	85:15	42300	70500	1.7

* – процесс сополимеризации БА и СТ проведен до 70% конверсии, п – переосажденные сополимеры БА и СТ.

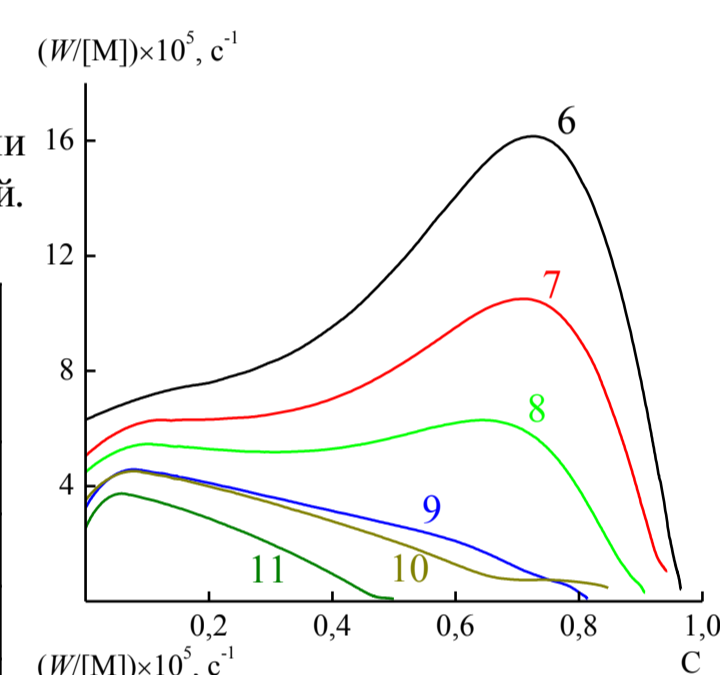


Рис. 3. Кинетические кривые ОПЦ-сополимеризации БА и СТ в координатах «приведенная скорость ($W/[M]$) – конверсия по двойным связям (C)».

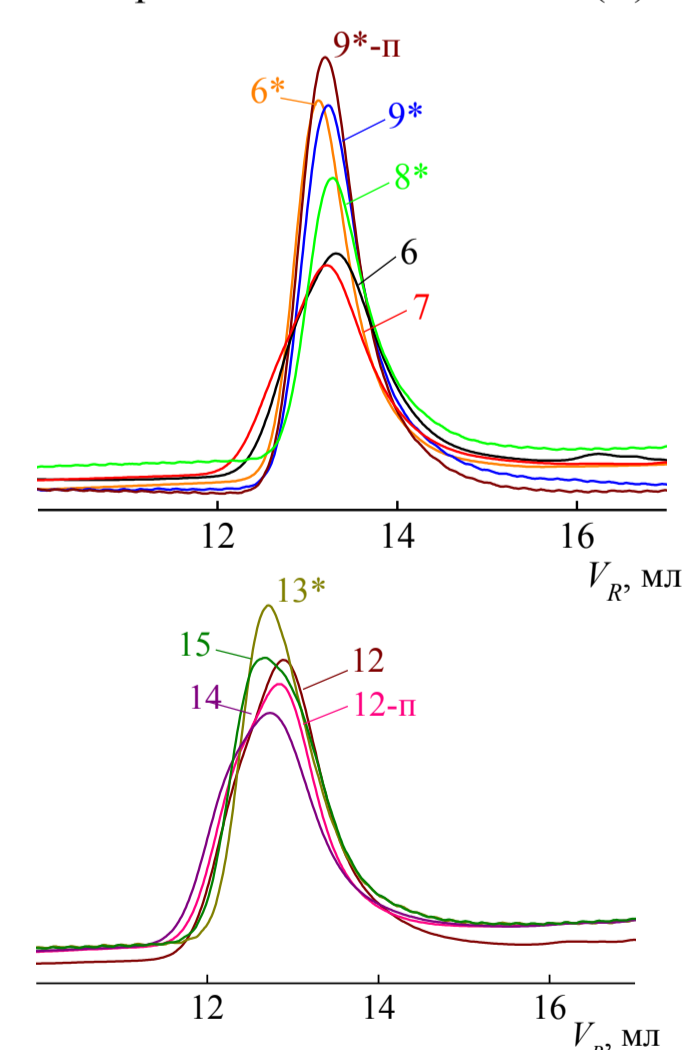


Рис. 4. Хроматограммы сополимеров БА и СТ, детектируемые рефрактометрическим детектором (RI). Площади под кривыми нормированы к единице.

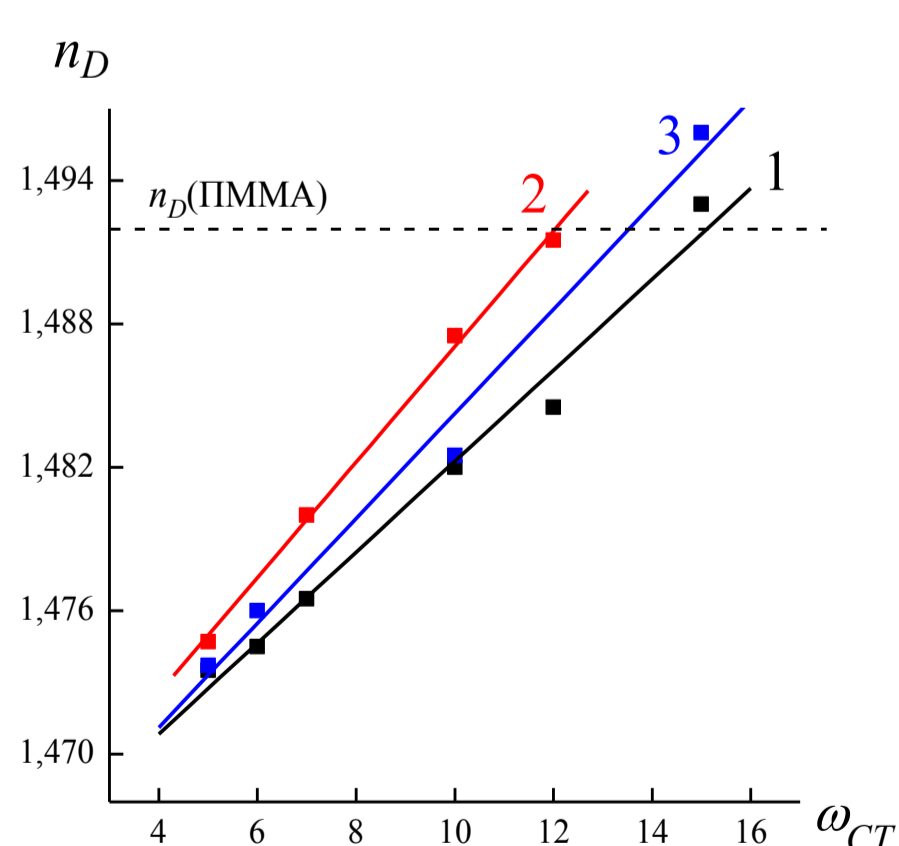


Рис. 5. Зависимость показателя преломления (n_D) сополимеров БА и СТ от массовой части СТ в сополимере ($\omega_{СТ}$):
1 – сополимеры с предельной конверсией, $M_{теор.} = 50000$;
2 – сополимеры с 70% конверсией, $M_{теор.} = 50000$;
3 – сополимеры с предельной конверсией, $M_{теор.} = 100000$.

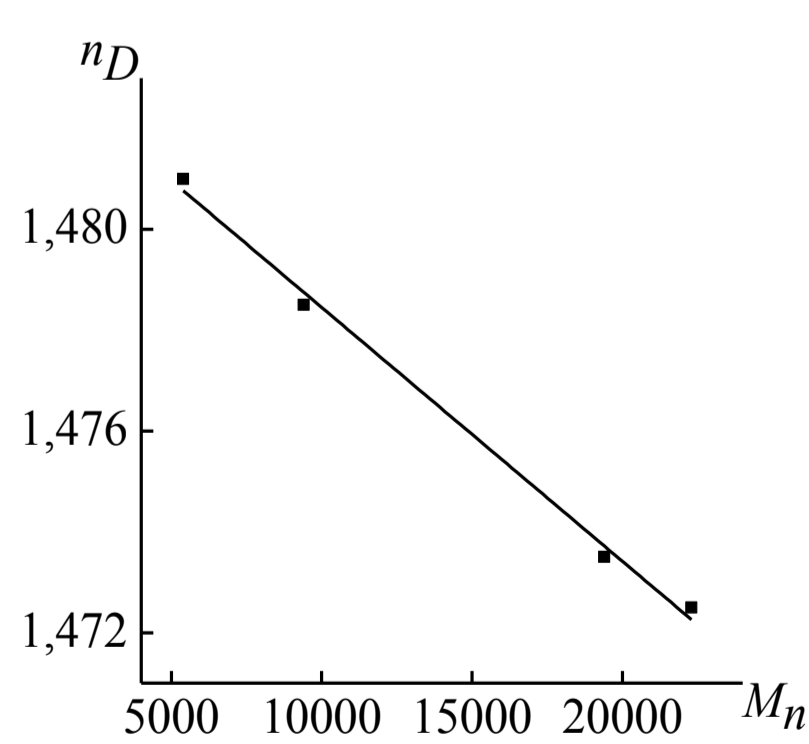


Рис. 6. Зависимость показателя преломления (n_D) от молекулярной массы (M_n) сополимера БА и СТ (соот. 95:5 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи синтезированы композиционно-однородные сополимеры н-бутилакрилата и стирола соотношением 95:5–85:15 мас.%, с целью их использования в качестве прекурсоров звездообразных полимеров - модификаторов при получении полиметилметакрилата.
2. Исследована кинетика радикальной сополимеризации н-бутилакрилата и стирола в присутствии агента обратимой передачи цепи – дибензилтритиокарбоната. Установлено, что максимальная скорость «живой» радикальной сополимеризации стирола и н-бутилакрилата уменьшается с увеличением концентрации дибензилтритиокарбоната, что обусловлено частичной гибелью радикалов роста по реакции с интермедиатами – промежуточными участниками реакции обратимой передачи цепи. Показано, что увеличение содержания стирола в растворе мономеров приводит к уменьшению максимальной приведенной скорости полимеризации.
3. Синтезируемые сополимеры характеризуются узким и унимодальным молекулярно-массовым распределением. Значения экспериментальных и расчетных молекулярных масс совпадают, что указывает на реализацию режима «живых» цепей.
4. Для сополимеров н-бутилакрилата и стирола (95:5 - 85:15 мас.%) получена калибровочная зависимость показателя преломления от соотношения мономеров в сополимере. Установлено оптимальное соотношение мономеров н-бутилакрилата и стирола, при котором показатель преломления сополимера равен показателю преломления полиметилметакрилата.