

Закономерности контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи¹
Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Черникова Е.В.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

tarasenko_artem@rambler.ru

Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из важнейших промышленных крупнотоннажных полимеров. Он находит широкое применение в различных областях, в том числе в авиационной промышленности. Классическая радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА) в массе сопровождается значительным гель-эффектом, проявляющимся уже после ~15-20% конверсии, следствием чего является также образование полидисперсного ПММА на глубоких конверсиях ($M_w/M_n \sim 3-6$). Использование полимеризации в растворе позволяет подавить гель-эффект, но приводит к понижению скорости процесса, кроме того, не устраняется проблема образования полидисперсного продукта.

Таким образом, поиск условий для контролируемого синтеза узкодисперсного ПММА с заданной молекулярной массой и контролируемой скоростью процесса является важной задачей химии полимеров. Для этой цели можно применять методы псевдоживой радикальной полимеризации. В настоящей работе мы использовали один из вариантов такого процесса – полимеризацию в присутствии агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ). Этот процесс основан на использовании специальных серосодержащих соединений, участвующих в реакции обратимой передачи цепи с макрорадикалами и позволяющих макрорадикалам постоянно регенерироваться в ходе полимеризации.

В качестве ОПЦ-агентов применялись дитиобензоаты формулы PhC(=S)S-R , где $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (тБТБ), CH_2Ph (БТБ), $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ (ЦТБ), $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ЦКТБ), PS (ПСТБ) и PMMA (ПММАТБ).

Активность указанных ОПЦ-агентов в полимеризации ММА менялась в ряду $\text{тБТБ} \sim \text{БТБ} < \text{ПС-ТБ} < \text{ЦТБ} < \text{ЦкТБ} \ll \text{ПММА-ТБ}$. Были найдены условия контролируемого синтеза узкодисперсного ПММА с молекулярными массами от олигомеров ($M_n \sim 10^3$) до полимеров ($M_n \sim 10^5$).

Изучены кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии упомянутых ОПЦ-агентов. Введение как активных, так и неактивных ОПЦ-агентов приводит к заметному подавлению и даже вырождению гель-эффекта. Существенно, что в отличие от полимеризации других мономеров (стирола и акрилатов) стационарная концентрация макрорадикалов устанавливается на самых ранних стадиях процесса. Однако при увеличении начальной концентрации ОПЦ-агентов до значений 0.1 моль/л и выше происходит резкое замедление скорости полимеризации, и после 25-35% конверсии процесс останавливается.

Используя модельную систему, мы показали, что такое замедление полимеризации может быть связано с протеканием побочных реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов (промежуточных частиц, специфических для ОПЦ-процесса).

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 05-03-33069).