

Контролируемая азеотропная радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи¹
Юдусов В.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Черникова Е.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
chernikova_elen@mail.ru

Псевдоживая радикальная полимеризация является эффективным способом контролируемого синтеза полимеров. Эта относительно новая область полимерной химии продолжает активно развиваться; в последние годы для проведения псевдоживой радикальной полимеризации был предложен новый способ – полимеризация в условиях обратимой передачи цепи – ОПЦ-полимеризация.

Бинарная ОПЦ-сополимеризация позволяет не только получить узкодисперсные сополимеры с контролируемой молекулярной массой, но и обеспечивает образование композиционно-однородных продуктов вплоть до глубоких конверсий. Следует учесть, что количество протекающих в такой системе реакций возрастает по сравнению с ОПЦ-гомополимеризацией в несколько раз. Учитывая тот факт, что скорости присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту и фрагментации образующегося интермедиата могут сильно различаться для разных мономеров, становится ясным, что механизм и кинетическое описание ОПЦ-сополимеризации заметно усложнится по сравнению с ОПЦ-гомополимеризацией. Результатом могут явиться новые и неожиданные закономерности, полученные как для разных сомономерных пар, так и для одной сомономерной пары в присутствии различных ОПЦ-агентов.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей азеотропной сополимеризации стирола и метилметакрилата в массе при 60 и 80°C в присутствии трет-бутилдитиобензоата и сополимера, содержащего концевую дитиобензоатную группу.

Показано, что оба ОПЦ-агента являются активными в сополимеризации и позволяют получать узкодисперсные сополимеры ($M_w/M_n < 1.2$) с контролируемой молекулярной массой.

Изучено образование радикальных интермедиатов при сополимеризации стирола и метилметакрилата с различными составами сомономерных смесей в присутствии трет-бутилдитиобензоата. Отметим, что для гомополимеризации стирола нами ранее было зафиксировано образование радикальных интермедиатов, в то время как для метилметакрилата это сделать не удалось вследствие их низкой стационарной концентрации. Показано, что концентрация интермедиатов в сополимеризационной системе возрастает пропорционально концентрации стирола в сомономерной смеси.

Изучена кинетика азеотропной сополимеризации. Установлено, что кинетические закономерности процесса близки к закономерностям гомополимеризации стирола, что, по-видимому, является следствием неявного эффекта предконцевого звена.

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