

Кинетические аспекты полимеризации бутилакрилата в присутствии дитиобензоатов¹
***Зубков К.Г.*, *Морозов А.В.*^{**}, *Голубев В.Б.*^{**}, *Черникова Е.В.*^{**}**

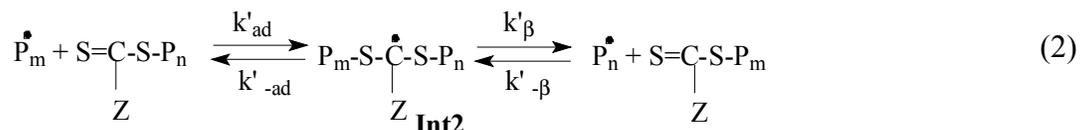
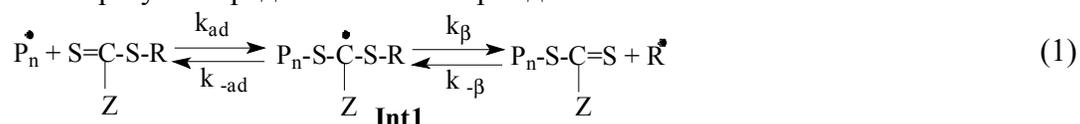
студент

**Российский химико-технологический университет, ВХК РАН, Москва, Россия*

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

Контролируемая радикальная полимеризация активно применяется в последние годы для контролируемого синтеза полимеров. Одним из наиболее эффективных способов синтеза узкодисперсных гомо- и сополимеров с контролируемой молекулярной массой является полимеризация в присутствии ряда серосодержащих соединений, протекающая по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ).

Процесс ОПЦ-полимеризации наряду с реакциями инициирования и роста цепи, типичными для классической радикальной полимеризации, включает специфические реакции обратимой передачи (реакции 1 и 2), в ходе которых в качестве промежуточных продуктов образуются радикальные интермедиаты Int1 и Int2.



В ряде случаев такие интермедиаты могут оказаться достаточно стабильными и накапливаться в ходе полимеризации, приводя к заметному понижению скорости процесса. Исчерпывающего объяснения многих кинетических особенностей ОПЦ-полимеризации до сих пор не предложено, и в литературе продолжают споры о причинах замедления и ингибирования, наблюдаемых в разных системах.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма ОПЦ-полимеризации н-бутилакрилата (БА), инициированной ДАК, в присутствии трет-бутилдитиобензоата и поли(н-бутилакрилат)дитиобензоата в качестве агентов обратимой передачи цепи. Выбранные системы удобны тем, что в них наиболее ярко проявляются типичные кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации.

Показано, что ингибирование полимеризации, наблюдающееся на ранних конверсиях, связано с образованием и накоплением в системе в начале интермедиата Int1, а затем Int2. Понижение температуры в исследуемых системах приводит к повышению стабильности интермедиатов и, следовательно, к увеличению продолжительности индукционного периода. Последующее замедление полимеризации, проявляющееся после установления в системе стационарной концентрации макрорадикалов, связано с протеканием реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов. На модельных системах показана принципиальная возможность протекания таких реакций.

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