

Н. В. Улитин, А. В. Опаркин, Р. Р. Набиев

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УПРАВЛЯЮЩИХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧАЕМОГО ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

*Ключевые слова: математическое моделирование, обратимая передача цепи, полистирол, радикальная полимеризация.*

*Было изучено и осуществлено моделирование кинетики радикальной полимеризации стирола, проходящей по механизму присоединения-фрагментации, в присутствии дибензилтритиокарбоната. Адекватность модели доказана сравнением расчетных и экспериментальных значений параметров топологической структуры полистирола. Были проведены численные эксперименты по модели и было изучено влияние управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полистирола.*

*Key words: mathematical modeling, reversible chain's transfer, polystyrene, radical polymerization.*

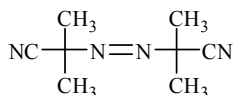
*It was studied and realized modeling of kinetics of styrene's radical polymerization, progressing by mechanism of connection-fragmentation in dibenzyltrithiumcarbonate's presence. Model's adequacy is proved by comparison of calculated and experimental values of styrene's topological structure parameters. It was realized numerical experiments by model and it was studied influence of controlling factors on molecular-mass properties of polystyrene.*

### Введение

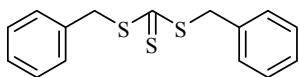
Работа посвящена моделированию кинетики процесса иницируемой азобисизобутиронитрилом (АИБН) полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК) как агента обратимой передачи цепи по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ), позволяющей создать теоретический фундамент для прогнозирования средних молекулярно-массовых характеристик полистирола.

### Экспериментальная часть

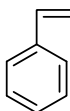
В качестве исходных веществ выступили:  
Инициатор – АИБН



Агент обратимой передачи цепи –  
дибензилтритиокарбонат



Мономер – стирол



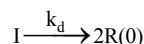
Образцы для полимеризации готовили растворением инициатора и ДБТК в мономере. Растворы заливали в ампулы длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм, и после дегазации в режиме "замораживание-размораживание" ампулы отпаивали. Кинетика изучалась при 60°C на калориметре ДАК-1-1. Кинетические параметры рассчитывали из

калориметрических данных с использованием значения энтальпии полимеризации  $\Delta H = -73.8$  кДж/моль. ММР образцов полимеров определяли в тетрагидрофуране при 35°C на хроматографе GPCV 2000 "Waters". Хроматограммы обрабатывали в среде "Empower Pro" с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

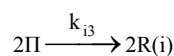
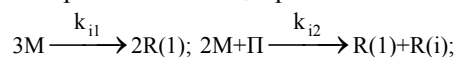
### Кинетическая схема

Математическая модель в виде балансных дифференциальных уравнений по каждому компоненту разрабатывалась в рамках кинетического подхода, причем в кинетическую схему включались все известные к настоящему времени стадии:

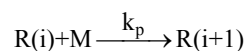
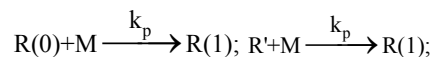
1. Вещественное иницирование



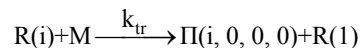
2. Термическое иницирование.



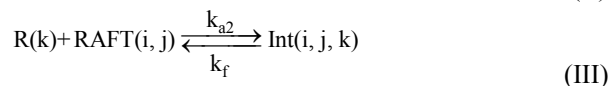
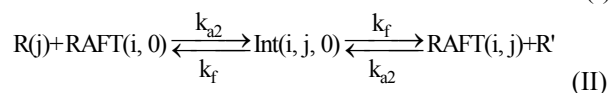
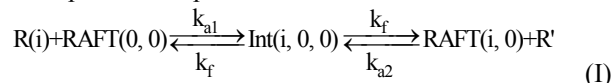
3. Рост цепи



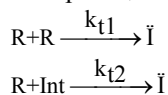
4. Передача цепи на мономер



5. Обратимая передача цепи.



6. Обрыв цепи.



В предложенной кинетической схеме: I, R(0), R(i), R', M, RAFT(i,j), Int(i, j, k), П(i, j, k, m) – компоненты реакционной системы, i, j, k, m – число мономерных звеньев в цепи;  $k_d$  – константа скорости реакции вещественного иницирования;  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $k_{i3}$ , – константы скорости реакций термического иницирования;  $k_p$ ,  $k_{tr}$ ,  $k_{a1}$ ,  $k_{a2}$ ,  $k_f$ ,  $k_{t1}$ ,  $k_{t2}$  – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному ОПЦ-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному ОПЦ-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов и перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов соответственно.

Данная кинетическая схема описывалась системой балансных дифференциальных уравнений вида  $d[A]/dt=f(k_i, [A], [B], \dots)$ , по каждому компоненту из всех идентифицированных на данный момент элементарных реакций процесса полимеризации по механизму обратимой передачи цепи.

#### Кинетические константы

$f = 0.5$  – эффективность иницирования [1];

$k_d = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15501/T}$ ,  $c^{-1}$  [1], T – температура, K;

$k_{i1} = 1.95 \cdot 10^{13} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-20293/T}$  [1];

$k_{i2} = 4.30 \cdot 10^{17} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-23878/T}$ ,  $\bar{e}^2 / (i \hat{e} \ddot{u}^2 \cdot \bar{n})$  [1];

$k_{i3} = 1.02 \cdot 10^8 (k_{t1} / (k_p^2 M_0^2)) e^{-14807/T}$  [1];

$k_{tr} = 2.31 \cdot 10^6 e^{-6376/T}$ , л/(моль · с) [1];

$C_{П1} = 53$ ,  $C_{П2} = 1000$  [1];

$K = 4.85 \cdot 10^{-27} e^{22123/T}$ , л/моль [1];

$k_{t2} \approx k_{t1} \approx 1.255 \cdot 10^9 e^{-844/T} e^{-2(A_1 C_M + A_2 C_M^2 + A_3 C_M^3)}$ , л/(моль · с);

$A_1 = 2.57 - 5.05 \cdot 10^{-3} T$ ,  $A_2 = 9.56 - 1.76 \cdot 10^{-2} T$ ,

$A_3 = -3.03 + 7.85 \cdot 10^{-3} T$

где  $C_M$  – конверсия мономера [2]

$k_p = 4.27 \cdot 10^7 e^{-3910/T}$ ,  $\bar{e} / (i \hat{e} \ddot{u} \cdot \bar{n})$  [3].

Обозначения: K – константа равновесия реакции (III) (кинетическая схема);  $C_{П1}$ ,  $C_{П2}$ , – константы передачи цепи на низкомолекулярный и высокомолекулярный ОПЦ-агент соответственно. Кинетические константы отдельных стадий ОПЦ-полимеризации были получены нами на основании теоретического и экспериментального изучения кинетики:

$k_{a1} = 1.5 C_{П1} k_p$ , л/(моль · с);

$k_{a2} = 3 C_{П2} k_p$ , л/(моль · с);

$k_f = k_{a2} / (3K)$ ,  $c^{-1}$ ;

Некоторые результаты расчетов средних характеристик ММР полистирола по модели представлены на рисунке 1.

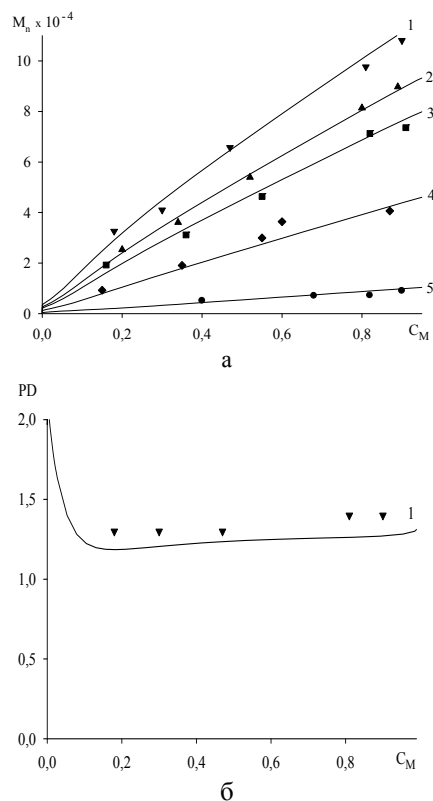


Рис. 1 – Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера  $C_M$  для иницируемой АИБН ( $[I]_0 = 0.01$  моль/л) ОПЦ-полимеризации стирола в массе при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент):  $[RAFT(0,0)]_0 = 0.005$  моль/л (1), 0.007 моль/л (2), 0.0087 моль/л (3), 0.0174 моль/л (4), 0.087 моль/л (5)

#### Численный эксперимент

Далее проводился ряд численных экспериментов по выявлению влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики получаемого полистирола. Было рассмотрено влияние концентрации инициатора, мономера, агента передачи цепи и температуры на молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера. Результаты представлены на рисунках 2-6.

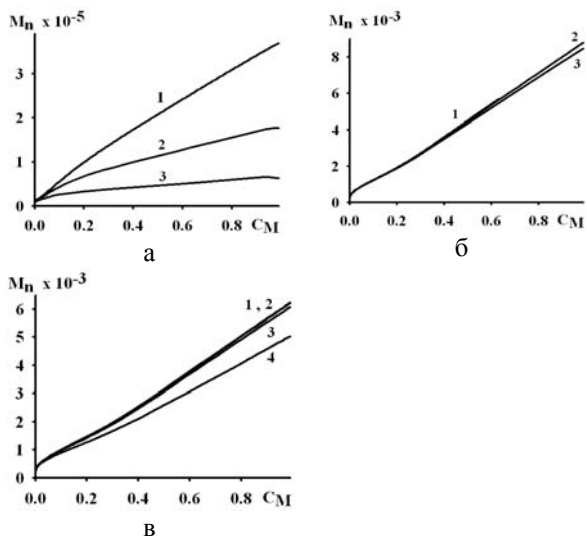


Рис. 2 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии мономера  $C_M$  для иницируемой АИБН ОПЦ-полимеризации стирола в массе при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): а)  $T=60^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.001$  моль/л;  $[I]_0=0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) моль/л; б)  $T=60^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=8.7$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.1$  моль/л;  $[I]_0=0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) моль/л; в)  $T=120^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.1$  моль/л;  $[I]_0=0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4) моль/л

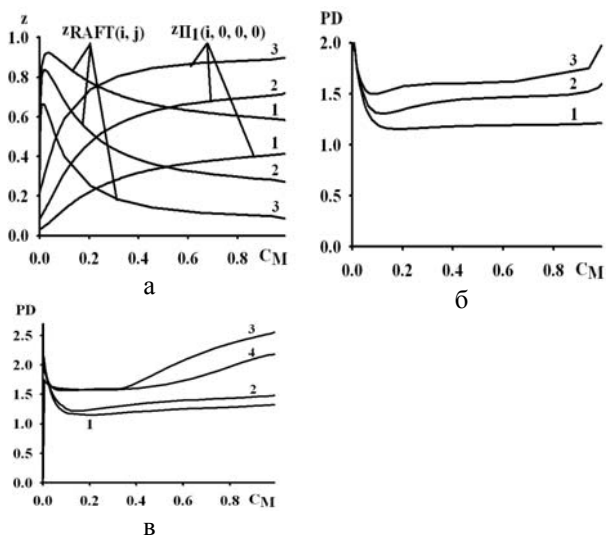


Рис. 3 Зависимость мольных долей (а) и полидисперсности (б, в) от конверсии мономера  $C_M$  для иницируемой АИБН ОПЦ-полимеризации стирола в массе при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): а)  $T=60^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.001$  моль/л;  $[I]_0=0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) моль/л; б)  $T=60^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.001$  моль/л;  $[I]_0=0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) моль/л; в)  $T=120^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.1$  моль/л;  $[I]_0=0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4) моль/л

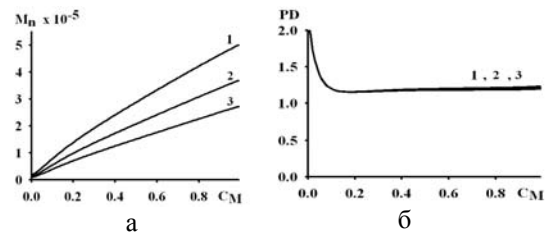


Рис. 4 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера для иницируемой АИБН ОПЦ-полимеризации стирола в массе в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент)  $T=60^\circ\text{C}$ ;  $[I]_0=0.001$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.001$  моль/л;  $[M]_0=8.7$  (1), 6.1 (2), 4.35 (3) моль/л

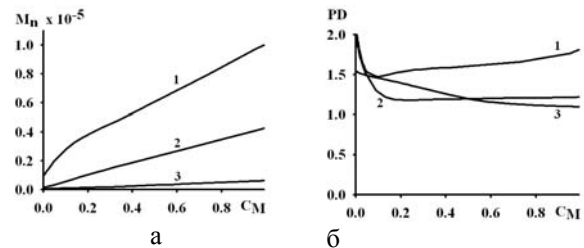


Рис. 5 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера для иницируемой АИБН ОПЦ-полимеризации стирола в массе в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент)  $T=90^\circ\text{C}$ ;  $[I]_0=0.01$  моль/л;  $[M]_0=6.1$  моль/л;  $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) моль/л

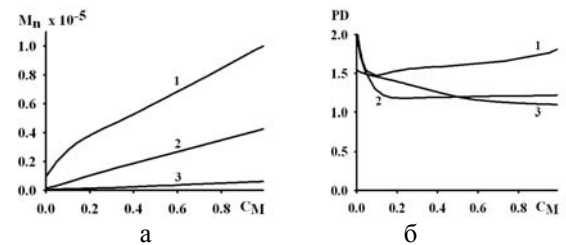


Рис. 6 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера ( $90^\circ\text{C}$ )  $[I]_0 = 0.01$  моль/л,  $[M]_0 = 6.1$  моль/л,  $[\text{RAFT}(0,0)]_0 = 0.001$  моль/л (1), 0.01 (2), 0.1 (3)

В итоге, результатом работы стало создание модели, позволяющей прогнозировать средние молекулярно-массовые характеристики полистирола, получаемого методом ОПЦ-полимеризации при варьировании различных управляющих факторов процесса, которая может быть заложена в основу экспертной системы управления процессом синтеза узкодисперсного полистирола методом ОПЦ-полимеризации

## Литература

1. *Chernikova, E.V.* Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates / E.V. Chernikova, P.S. Terpugova, E.S. Garina, V.B. Golubev // *Polymer Science*. – 2007. – V. 49(A), № 2. – P. 108-119.
2. *Li, D.* Penultimate propagation kinetics of butyl methacrylate, butyl acrylate and styrene terpolymerization / D. Li, R.A. Hutchinson // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – V. 28, No. 11. – P. 1213-1218.
3. *Hui, A.W.* Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study / A.W. Hui, A.E. Hamielec // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1972. – V. 16. – P. 749-769.

---

© **Н. В. Улитин** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, n.v.ulitin@mail.ru; **А. В. Опаркин** – магистр КНИТУ; **Р. Р. Набиев** – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ.