

Введение Несмотря на успехи в области исследования кинетики и моделирования радикальной полимеризации, протекающей в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ, или RAFT - reversible addition-fragmentation chain transfer) в присутствии серосодержащих соединений типа  $Z-C(=S)-S-R'$ , для ОПЦ-полимеризации в присутствии тритиокарбонатов  $R'-S-C(=S)-S-R'$  кинетика изучена только в общем виде, а моделирование процесса в реакторе (даже в реакторе с идеальной гидродинамической обстановкой) вообще не осуществлялось [1, 2]. Поэтому цель работы - моделирование материального баланса процесса инициированной 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН) ОПЦ-полимеризации стирола (агент передачи - дибензилтритиокарбонат (ДБТК)), реализуемого в реакторе идеального смешения. Экспериментальная часть Стирол (Aldrich, 99%) перегоняли в вакууме. АИБН (Aldrich, 99%) очищали перекристаллизацией из метанола. ДБТК получали по методике, приведенной в работе [3]. Образцы для изучения кинетики полимеризации готовили растворением АИБН 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 полимеризации изучалась на микрокалориметре ДАК-1-1 при 60 и 80°C. При обработке данных в расчетах использовали значение энтальпии полимеризации кДж/моль [3]. Полимеризацию проводили при 60°C в реакторе смешения объемом 0.5 л с турбинной мешалкой. Полагали, что гидродинамика реактора близка к гидродинамике реактора идеального смешения. Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в тетрагидрофуране при 35°C на хроматографе GPCV 2000 фирмы «Waters». Разделение осуществлялось на двух колонках PLgel MIXED-C 300×7.5 мм, заполненных стирагелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования - 0.1 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали в программе «Empower Pro» с использованием калибровки по полистирольным стандартам. Математическое моделирование и обсуждение результатов Кинетическая схема включает в себя следующие реакции. 1. Вещественное инициирование а) распад инициатора б) образование первичных активных центров 2. Термическое инициирование [4]:  $I \rightarrow R(0)$ ,  $R(0) \rightarrow R'$ . В этих трех реакциях общее количество полимера записано как П. 3. Рост цепи . 4. Передача цепи на мономер . 5. Обратимая передача цепи [3]:  $R(i) + M \rightleftharpoons R(i+1)$ . 6. Обрыв цепей [3]:  $R(i) \rightarrow R(i) + S$ . Здесь I, R(0), R', R(i), M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), П(i, j, k, m) - инициатор, образующийся при распаде АИБН радикал, уходящая от ОПЦ-агента группа, мономер, ОПЦ-агент, интермедиат, полимерный продукт; i, j, k, m - число мономерных звеньев в цепи;  $k_d$  - константа скорости реакции вещественного инициирования (см. табл.);  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $k_{i3}$  - константы скорости реакций термического инициирования (см. табл.);  $k_p$ ,  $k_{tr}$ ,  $k_{a1}$ ,  $k_{a2}$ ,  $k_f$ ,  $k_{t1}$ ,  $k_{t2}$  - 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 (см. табл. 1). Материальный баланс процесса, реализуемого в реакторе идеального смешения, согласно кинетической схеме, описывается следующей системой уравнений ( $f$  - эффективность инициирования (см. табл.1), - суммарная концентрация макро-радикалов):

Таблица 1 - Константы модели

Ис-точ-ник, [4] [4] [5] [4]; ; ; реше-ние ОКЗ, [3]; ; ; ; - конверсия мономера. [6] ОКЗ - обратная кинетическая задача (константы подбирались так, чтобы модель наиболее точно воспроизвела кинетические кривые при различных температурах). В этой системе уравнений не приведены уравнения для  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z$ , поскольку они записываются по аналогии с уравнениями для  $\bar{M}_v$  и  $\bar{M}_n$ . Среднечисловая ( $\bar{M}_n$ ) и среднемассовая ( $\bar{M}_w$ ) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) полистирола были получены из этой системы уравнений при помощи метода производящих функций. В итоге установлено, что рассчитанные в результате моделирования значения молекулярно-массовых характеристик полистирола адекватно описывают экспериментальные данные (рис. 1).

а б Рис. 1 - Зависимость (а) и (б) полистирола от  $[I]_0$  для иницируемой АИБН ( $[I]_0=0.01$  моль/л) ОПЦ-полимеризации стирола ( $[M]_0=8.7$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДБТК (линии - расчет по модели; точки - эксперимент):  $[RAFT(0,0)]_0 = 0.005$  (1),  $0.007$  (2),  $0.0087$  (3),  $0.0174$  (4) моль/л

Закключение Таким образом, разработанная модель материального баланса процесса ОПЦ-полимеризации стирола, реализуемого в реакторе, гидродинамическая обстановка в котором близка к идеальной, позволяет априори оценивать молекулярно-массовые характеристики полистирола. В этой связи модель может быть использована для разработки технологических приложений метода ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии тритиокарбонатов.