

Р. Р. Набиев, К. А. Терещенко, Д. А. Шиян,  
Н. В. Улитин

## МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ, РЕАЛИЗУЕМОГО В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

**Ключевые слова:** контролируемая радикальная полимеризация, математическая модель, полистирол, RAFT-полимеризация.

Проведено моделирование материального баланса процесса радикальной полимеризации стирола с обратимой передачей цепи (агент передачи – дибензилтритиокарбонат), реализуемого в реакторе идеального смешения периодического действия. Модель разрабатывалась на основе кинетической схемы, в которую заложены все известные к настоящему времени элементарные реакции процесса. В результате решения обратной кинетической задачи получены температурные зависимости констант скоростей элементарных реакций обратимой передачи цепи. Сопоставлением теоретических и экспериментальных значений молекулярно-массовых характеристик полистирола доказана закладываемая в модель кинетическая схема процесса и показаны прогностические возможности модели.

**Keywords:** controlled radical polymerization, mathematical model, polystyrene, RAFT-polymerization.

Simulation of material balance of styrene radical polymerization with reversible chain transfer (transfer agent is a dibenzyl trithiocarbonate) has been carried out and realized in the ideal mixing batch-operated reactor. This model has been developed on the basis of the kinetic scheme, which includes all presently known elementary reaction processes. As a result of solving the inverse kinetic problem, temperature dependences of the rate constants of elementary reactions reversible chain transfer has been determined. By comparison of theoretical and experimental values of polystyrene molecular-mass characteristics the kinetics of the process put into the model has been proved and prognostic abilities of this model were shown.

### 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  $\Delta H = -73.8$  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.

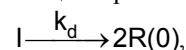
Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии в тетрагидрофуране при 35°C на хроматографе GPCV 2000 фирмы «Waters». Разделение осуществлялось на двух колонках PLgel MIXED-C 300×7.5 мм, заполненных стирогелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования – 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.

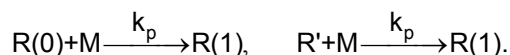
1. Вещественное инициирование

а) распад инициатора

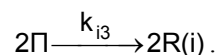
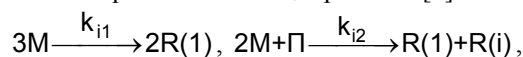


б) образование первичных активных центров

трав

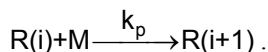


2. Термическое инициирование [4]:

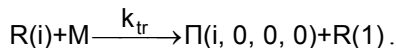


В этих трех реакциях общее количество полимера записано как П.

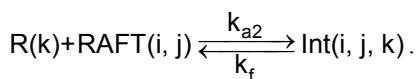
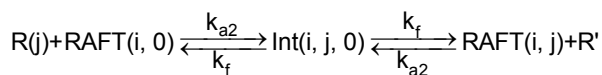
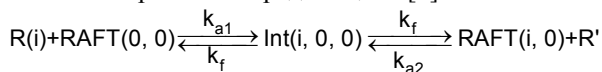
### 3. Рост цепи



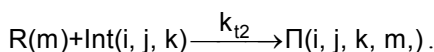
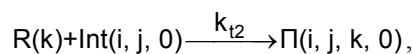
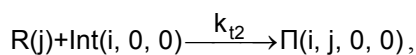
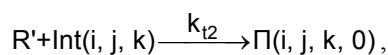
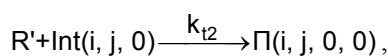
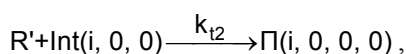
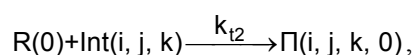
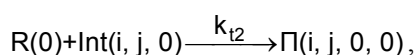
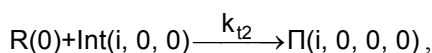
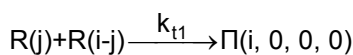
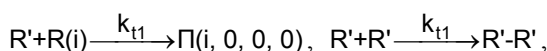
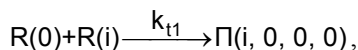
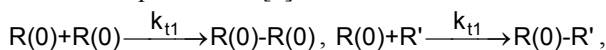
### 4. Передача цепи на мономер



### 5. Обратимая передача цепи [3]:



### 6. Обрыв цепей [3]:



Здесь  $I$ ,  $R(0)$ ,  $R'$ ,  $R(i)$ ,  $M$ ,  $RAFT(i, j)$ ,  $\text{Int}(i, j, k)$ ,  $\Pi(i, j, k, m)$  – 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 иницирования (см. табл.);  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $k_{i3}$ , – константы скорости реакций термического иницирования (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 иницирования

(см. табл. 1),  $[R]=\sum_{i=1}^{\infty} [R(i)]$  – суммарная концентрация

макрорадикалов):

$$d[I]/dt = -k_d[I];$$

$$d[R(0)]/dt = 2fk_d[I] - [R(0)](k_p[M]+k_{t1}(2[R(0)]+[R']+$$

$$+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, k)]);$$

$$d[M]/dt = -(k_p([R(0)]+[R']+[R])+k_{tr}[R])[M] -$$

$$-3k_{i1}[M]^3 - 2k_{i2}[M]^2([M]_0 - [M]);$$

$$d[R']/dt = -k_p[R'] [M] + 2k_f \sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)] -$$

$$-k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + k_f \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, 0)] -$$

$$-k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] - [R'](k_{t1}([R(0)] +$$

$$+ 2[R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, k)]);$$

$$d[RAFT(0,0)]/dt = -k_{a1}[RAFT(0,0)][R] +$$

$$+k_f \sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)];$$

$$d[R(1)]/dt = 2k_{i1}[M]^3 + 2k_{i2}[M]^2([M]_0 - [M]) +$$

$$+ 2k_{i3}([M]_0 - [M])^3 + k_p[M]([R(0)] + [R'] -$$

$$- [R(1)]) + k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(1)][RAFT(0,0)] +$$

$$+ k_f[\text{Int}(1, 0, 0)] - k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] +$$

$$- k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] + 3k_f[\text{Int}(1, 1, 1)] -$$

$$- [R(1)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) + 2k_f[\text{Int}(1, 1, 0)] -$$

$$+ k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, k)]), i = 2, \dots;$$

$$d[R(i)]/dt = k_p[M]([R(i-1)] - [R(i)]) - k_{tr}[R(i)][M] -$$

$$- k_{a1}[R(i)][RAFT(0,0)] + k_f[\text{Int}(i, 0, 0)] -$$

$$- k_{a2}[R(i)] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + 2k_f[\text{Int}(i, j, 0)] -$$

$$- k_{a2}[R(i)] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] + 3k_f[\text{Int}(i, j, k)] -$$

$$- [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) +$$

$$+ k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [\text{Int}(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, 0)] +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [\text{Int}(i, j, k)], \quad i = 2, \dots; \\
& d[\text{Int}(i, 0, 0)]/dt = k_{a1}[\text{RAFT}(0,0)][R(i)] - \\
& \quad - 3k_f[\text{Int}(i, 0, 0)] + k_{a2}[R'][\text{RAFT}(i, 0)] - \\
& \quad - k_{i2}[\text{Int}(i, 0, 0)][(R(0)) + [R'] + [R]]; \\
& d[\text{RAFT}(i, 0)]/dt = 2k_f[\text{Int}(i, 0, 0)] - \\
& \quad - k_{a2}[R'][\text{RAFT}(i, 0)] - k_{a2}[\text{RAFT}(i, 0)][R] + \\
& \quad + 2k_f[\text{Int}(i, j, 0)]; \\
& d[\Pi(i, 0, 0, 0)]/dt = [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R']) + k_{tr}[M]) + \\
& \quad + (k_{t1}/2) \sum_{j=1}^{i-1} [R(j)][R(i-j)] + \\
& \quad + k_{i2}[\text{Int}(i, 0, 0)][(R(0)) + [R']]; \\
& d[\Pi(i, j, 0, 0)]/dt = k_{i2}([\text{Int}(i, j, 0)][(R(0)) + [R']] + \\
& \quad + \sum_{i+j=2}^{\infty} [R(j)][\text{Int}(i, 0, 0)]).
\end{aligned}$$

Таблица 1 – Константы модели

| Константы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Ис-точ-ник   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $f = 0.5, k_d = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15501/T}, \text{ с}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                                                                                        | [4]          |
| $k_{i1} = 1.95 \cdot 10^{13} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-20293/T}, \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с});$<br>$k_{i2} = 4.30 \cdot 10^{17} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-23878/T}, \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с});$<br>$k_{i3} = 1.02 \cdot 10^8 (k_{t1} / (k_p^2 M_0^2)) e^{-14807/T}, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с}).$ | [4]          |
| $k_p = 1.057 \cdot 10^7 e^{-3667/T}, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$                                                                                                                                                                                                                                                                          | [5]          |
| $k_{tr} = 2.31 \cdot 10^6 e^{-6376/T}, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$                                                                                                                                                                                                                                                                        | [4]          |
| $k_{a1} = 1.5 C_{П1} k_p, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с});$<br>$k_{a2} = 3 C_{П2} k_p, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с});$<br>$k_f = k_{a2} / (3K), \text{ с}^{-1};$<br>$K = 4.85 \cdot 10^{-27} e^{22123/T}, \text{ л} / \text{моль}$                                                                                                  | реше-ние ОКЗ |
| $C_{П1} = 53, C_{П2} = 1000$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | [3]          |
| $k_{t2} \approx k_{t1} \approx 1.255 \cdot 10^9 e^{-844/T} \times$<br>$\times e^{-2(A_1 C_M + A_2 C_M^2 + A_3 C_M^3)}, \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с});$<br>$A_1 = 2.57 - 5.05 \cdot 10^{-3} T;$<br>$A_2 = 9.56 - 1.76 \cdot 10^{-2} T;$<br>$A_3 = -3.03 + 7.85 \cdot 10^{-3} T;$<br>$C_M$ – 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  $[\text{Int}(i, j, 0)], [\text{Int}(i, j, k)], [\text{RAFT}(i, j)], [\Pi(i, j, k, 0)]$  и  $[\Pi(i, j, k, m)]$ , поскольку они записываются по аналогии с уравнениями для  $[\text{Int}(i, 0, 0)], [\text{RAFT}(i, 0)]$  и  $[\Pi(i, j, 0, 0)]$ .

Среднечисловая ( $M_n$ ) и среднемассовая ( $M_w$ ) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности (PD) 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).

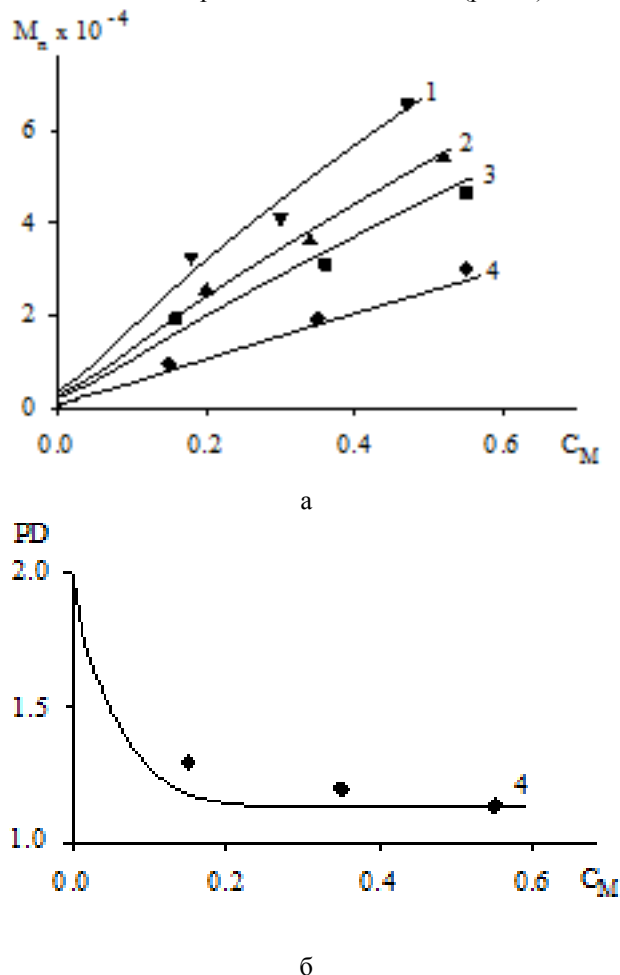


Рис. 1 – Зависимость  $M_n$  (а) и PD (б) полистирола от  $C_M$  для иницируемой АИБН ( $[I]_0 = 0.01$  моль/л) ОПЦ-полимеризации стирола ( $[M]_0 = 8.7$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент):  $[\text{RAFT}(0,0)]_0 = 0.005$  (1), 0.007 (2),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

Исследования поддержаны грантом Регионального общественного Фонда содействия отечественной науке в рамках Программы по научно-технической модернизации и повышению квалификации молодых ученых России (2013-2014).

### Литература

1. Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р. Набиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 15 (22), 94-99 (2012).
2. Д.Ш. Калинина, В.А. Сидельникова, Н.В. Улитин, Т.Р. Дебердеев, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 21, 67-70 (2012).
3. E.V. Chernikova, P.S. Terpugova, E.S. Garina, V.B. Golubev, *Journal of Polymer Science*, 49, 2, 108-119 (2007).
4. L.I. Kuzub, N.I. Peregodov, V.I. Irzhak, *Journal of Polymer Science*, 47, 10, 1063-1067 (2005).
5. D. Li, R.A. Hutchinson, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 11, 1213-1218 (2007).
6. A.W. Hui, A.E. Hamielec // *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 749-756 (1972).

---

© **Р. Р. Набиев** – к.х.н., ассистент каф. ИПМ КНИТУ; **К. А. Терешенко** – к.х.н., ассистент каф. ТППКМ КНИТУ; **Д. А. Ши-ян** – магистрант каф. ТППКМ КНИТУ; **Н. В. Улитин** – д.х.н., профессор каф. ТППКМ КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru.

© **R. R. Nabiev** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant of Department of Information Science and Applied Mathematics, KNRTU; **K. A. Tereshchenko** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU; **D. A. Shiyan** – Master's degree student of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU; **N. V. Ulitin** – Doctor of Chemical Sciences, Professor of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU, ov\_stoyanov@mail.ru.