

Введение Работа посвящена моделированию кинетики процесса инициируемой азобисизобутиронитрилом (АИБН) полимеризации стирола в присутствии дибензилтретиокарбоната (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 – дибензилтретиокарбонат 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 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 инициирование 2. Термическое инициирование. 3. Рост цепи 4. Передача цепи на мономер 5. Обратимая передача цепи. (I) (II) (III) б. 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; kd – константа скорости реакции вещественного инициирования; ki1, ki2, ki3, – константы скорости реакций термического инициирования; kp, ktr, ka1, ka2, kf, kt1, kt2 – 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 , по каждому компоненту из всех идентифицированных на данный момент элементарных реакций процесса полимеризации по механизму обратимой передачи цепи. Кинетические константы – эффективность инициирования [1]; , T – температура, K; [1]; ; [1]; ; , где CM – конверсия мономера [2] [3]. Обозначения: – константа равновесия реакции (III) (кинетическая схема); СП1, СП2 , – 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: ; ; ; Некоторые результаты расчетов средних характеристик ММР полистирола по

модели представлены на рисунке 1. а б Рис. 1 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера СМ 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. а в б Рис. 2 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии мономера СМ 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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.001$  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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.1$  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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.1$  моль/л;  $[I]_0=0$  (1),  $0.001$  (2),  $0.01$  (3),  $0.1$  (4) моль/л а в б Рис. 3 Зависимость мольных долей (а) и полидисперсности (б, в) от конверсии мономера СМ 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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.001$  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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.001$  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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.1$  моль/л;  $[I]_0=0$  (1),  $0.001$  (2),  $0.01$  (3),  $0.1$  (4) моль/л а в б 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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.001$  моль/л;  $[M]_0=8.7$  (1),  $6.1$  (2),  $4.35$  (3) моль/л а в б 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;  $[RAFT(0,0)]_0=0.001$  (1),  $0.01$  (2),  $0.1$  (3) моль/л а в б 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,  $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.001$  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