

УДК 541.64:547.538.141

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА – НОВЫЕ ДАННЫЕ О КОНВЕРСИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2007 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, В. П. Грачев, И. Н. Зюзин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.  
Принята в печать 25.10.2006 г.

С помощью новых акцепторов свободных радикалов, пригодных для использования в области высоких температур ( $T > 100^\circ\text{C}$ ), экспериментально измерена скорость инициирования  $w_i$  термической полимеризации стирола при  $122.5^\circ\text{C}$  в широком диапазоне конверсий  $C = 0$ –80%. Обнаружена тенденция увеличения  $w_i$  в ходе полимеризационного превращения, согласующаяся с зависимостью  $w_i = f(C)$ , рассчитанной из данных по кинетике термической полимеризации стирола в отсутствие веществ – счетчиков свободных радикалов. Сформулированы возможные гипотетические причины существования данной нетривиальной тенденции. Экспериментальная зависимость  $w_i = f(C)$  получена впервые и предложена для корректировки математических моделей термической полимеризации стирола, в которых до сих пор использовали предположение о неизменности  $w_i$  в ходе полимеризационного превращения.

Радикальная полимеризация стирола до сих пор остается технологически значимым процессом и одновременно процессом, механизм которого продолжает служить объектом фундаментально-научного исследования. Последнее особенно актуально для так называемой термической полимеризации, протекающей при  $T > 100^\circ\text{C}$  в отсутствие вещественных инициаторов. Инициирование осуществляется путем химического взаимодействия мономерных молекул с образованием свободных радикалов – носителей цепи по механизму, предложенному Майо [1] и достаточно хорошо изученному и достоверно установленному в ограниченном диапазоне условий: для полимеризации стирола в массе лишь на самых начальных стадиях превращения при конверсиях, близких к нулю, и для полимеризации в среде растворителей в широком диапазоне конверсий [2, 3].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград\_а).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

При разработке математических моделей процессов термической полимеризации стирола в массе исследователи [4] пользовались допущением, что данный механизм инициирования остается неизменным (конверсионно независимым) в ходе полимеризационного превращения от  $C = 0$  до  $C = C_k$ , где конечная конверсия  $C_k \rightarrow 100\%$ . В результате наблюдалось существенное расхождение математического описания с экспериментом, устранимое лишь путем введения свободного (подгоночного) параметра. Очевидно, что при этом модель приобретала эмпирический характер и становилась пригодной лишь для интерполятивного прогнозирования и непригодной для экстраполяции. Это относится ко всем разработанным к настоящему моменту математическим моделям термической полимеризации стирола, включая модель, используемую для прогнозирования рациональных технологических режимов полимеризации фирмой “Dow Chemical” (США) в крупнотоннажном промышленном производстве блочного полистирола.

Анализ большого массива экспериментальных данных по кинетике термической полимеризации стирола и собственных кинетических дан-

ных привел нас к предположению, что скорость инициирования в ходе полимеризационного превращения с ростом конверсии увеличивается, вместо того чтобы уменьшаться пропорционально  $[M]^n$  (где  $[M]$  – текущая концентрация мономера,  $2 \leq n \leq 3$ ) согласно механизму Майо [1]. Иными словами, механизм термического инициирования каким-то образом изменяется по мере накопления в реакционной системе полимера и становится конверсионно зависимым.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное измерение скорости термического инициирования  $w_i$  стирола в массе при разной конверсии с установлением соответствующей зависимости  $w_i = f(C)$ . Следует отметить, что прямые экспериментальные измерения такого рода проведены впервые. В литературе имеются данные (например, наиболее позднее исследование [5]) о зависимости  $w_i = f(C)$  в ходе высокотемпературной полимеризации стирола ( $T = 120^\circ\text{C}$ ), но лишь для случая вещественного инициирования при концентрациях инициатора, полностью маскирующих вклад термического инициирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли в вакууме. Ингибиторы радикальной полимеризации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) очищали возгонкой, а  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2\text{Cu}$  – комплекс меди(II) с бензилнитрозогидроксиламином (МК-2) синтезировали по методике [6] и очищали перекристаллизацией из этанола. Кинетику радикальной полимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. Ампулы с реакционной смесью для ЭПР и микрокалориметрии тщательно вакуумировали (давление не выше  $10^{-4}$  МПа) и запаивали.

За изменением концентрации нитроксильного радикала и МК-2 наблюдали с помощью радиоспектрометра РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне. Температуру в резонаторе поддерживали с точностью  $\pm 0.2^\circ$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Измерение  $w_i$  ингибиторным методом и проблемы, возникающие при высоких температурах*

Источником информации о  $w_i$  в ингибиторном методе, как правило, служит индукционный период  $\tau$ , в течение которого добавка ингибитора X, введенная в реакционную систему в концентрации  $[X]_0$ , практически полностью израсходуется в результате взаимодействия с радикалами  $R_i^+$ , генерируемыми в системе со скоростью  $w_i$ :



В данном случае  $w_i = \mu[X]_0/\tau$ , где  $\mu$  – стехиометрический коэффициент ингибитора X (число радикалов  $R_i^+$ , присоединение которых необходимо для превращения активной молекулы X в молекулу инертного вещества). В общем случае  $w_i = -d[X]/dt$  при условии, что все  $R_i^+$ , генерируемые в актах инициирования, реагируют далее только по реакции (1). Для выполнения этого условия необходимо, чтобы величина  $k_x$  превышала определенное критическое значение, рассчитываемое для каждой конкретной полимеризационной системы по соответствующей теории. Для случая, когда не менее 95% всех генерированных инициатором радикалов реагирует по схеме (1), расчет приводит к формуле [7]

$$k_o w_i < (k_x [X])^2, \quad (2)$$

где  $k_o$  – константа скорости квадратичного обрыва цепи. Поэтому экспериментально  $w_i$  определяли ингибиторным методом, измеряя  $\tau$  в ходе полимеризационного процесса методом прецизионной калориметрии или регистрируя кинетику расходования X ( $d[X]/dt$ ) спектроскопическим, химико-аналитическим или ЭПР-методами. Последний пригоден, когда вещество X является парамагнитным и утрачивает парамагнитные свойства при взаимодействии по реакции (1). В настоящей работе мы применяли ЭПР-метод при выборе в качестве X нитроксильного радикала (ТЕМПО) и органических соединений Cu(II).

При определении  $\tau$  калориметрическим методом кинетическим тестом на выполнение усло-

вия (2) и соответственно на пригодность  $X^\cdot$  в качестве акцептора свободных радикалов служила пропорциональность величин  $\tau$  и  $[X]_0$  в экспериментах с варьированием  $[X]_0$ . Следует отметить, что сам факт спрямления зависимости  $\tau = f([X]_0)$  в координатах  $\tau - [X]_0$  не может служить положительным тестом; необходимо еще, чтобы эта прямая обязательно проходила через начало координат. В случае измерения  $d[X]/dt$  ЭПР-методом кинетическим тестом служила величина порядка реакции расходования  $X^\cdot$ : нулевой порядок по  $X^\cdot$  являлся положительным признаком.

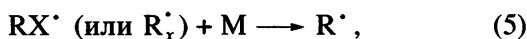
Точность измерений  $w_i$  ингибиторным методом в сильной степени зависит от достоверности информации о величине стехиометрического коэффициента ингибитора  $\mu$ . Во многих случаях оказалось, что численное значение  $\mu$  не соответствует химической формуле  $X^\cdot$ . Например, в бензохиноне два реакционных центра, способных акцентировать свободные радикалы, а экспериментально вместо  $\mu = 2$  наблюдается величина  $\mu$ , лежащая в интервале 1.5–2.0 в зависимости от условий. В случае ингибиторов молекулярного типа, взаимодействие которых с  $R^\cdot$  обязательно протекает через промежуточную стадию



с последующей инактивацией  $RX^\cdot$  (или  $R_x^\cdot$ ) путем



экспериментально наблюдаемая (эффективная) величина  $\mu$  падает с повышением температуры из-за возрастания вклада побочной реакции регенерации цепи



где  $M$  – молекула мономера.

Поэтому наиболее надежными в качестве веществ – счетчиков свободных радикалов являются стабильные свободные радикалы  $X^\cdot$  (в особенности нитроксильные) и ионы переменной валентности, имеющие  $\mu = 1$  и не образующие промежуточных продуктов типа  $RX^\cdot$  и  $R_x^\cdot$ . Поскольку в случае ионов переменной валентности возникает проблема растворимости их солей или

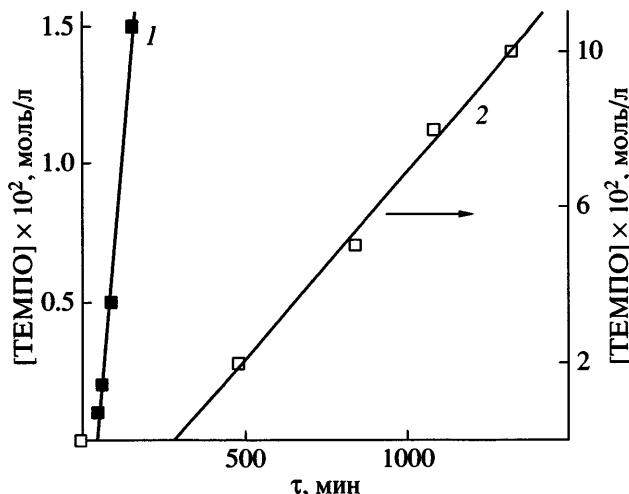


Рис. 1. Зависимости между периодом индукции  $\tau$  и исходной концентрацией ТЕМПО при полимеризации стирола по нашим данным (1) и по данным [8] (2).  $T = 120^\circ\text{C}$ .

комплексов в реакционной среде, нами в качестве  $X^\cdot$  был выбран широко распространенный нитроксильный радикал ТЕМПО. На рис. 1 представлены результаты его кинетического тестирования. Оказалось, что зависимость  $\tau = f([X]_0)$  хорошо спрямляется, однако не проходит через начало координат, что свидетельствует о непригодности ТЕМПО в качестве вещества-счетчика в высокотемпературной области. По-видимому, наиболее высокоэффективные при умеренных температурах вещества-счетчики типа стабильных свободных радикалов  $X^\cdot$  при  $T \geq 120^\circ\text{C}$  становятся достаточно реакционноспособными и реагируют уже не только с радикалами – носителями цепи (как это необходимо счетчику), но и с другими компонентами реакционной среды. При низких концентрациях  $X^\cdot$ , приближающимся к нулевым, зависимость  $\tau$  от  $[X^\cdot]$  на рис. 1 будет отклоняться от линейной к началу координат и в общем виде может описываться параболической функцией  $\tau \approx f([X^\cdot]^n)$ , что указывает на расход нитроксильных радикалов в результате либо прямого, либо опосредованного взаимодействия их между собой. Поэтому расход  $X^\cdot$  в ходе измерения  $w_i$  оказывается завышенным из-за побочных реакций, и соответственно завышается величина  $w_i$ . Аналогичные результаты были получены в работе [8] (рис. 1, кривая 1). Количе-

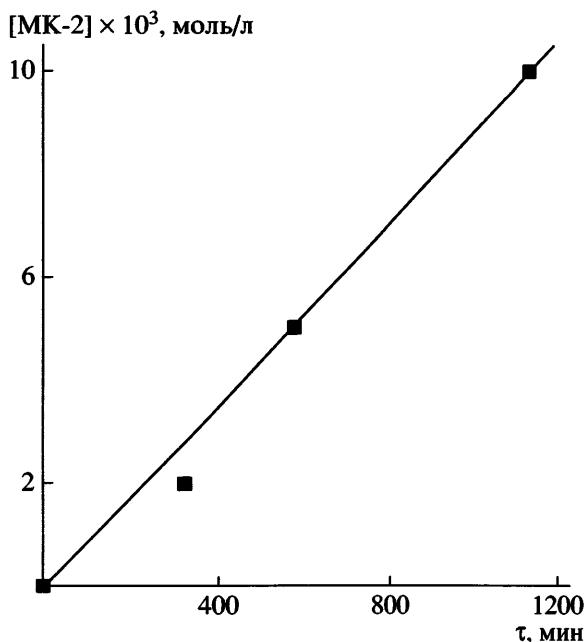


Рис. 2. Зависимость между величиной периода индукции  $\tau$  и исходной концентрацией МК-2 при полимеризации стирола.  $T = 122.5^\circ\text{C}$ .

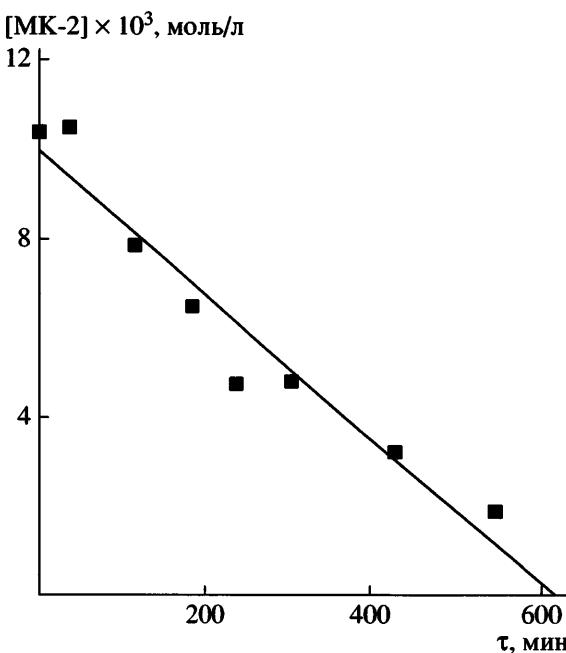


Рис. 3. Кинетика расходования МК-2 в периоде индукции.  $T = 122.5^\circ\text{C}$ . Метод ЭПР.

ственное расхождение величины отсечения, полученной зарубежными коллегами (300 мин) и нами (~50 мин), указывает, по-видимому, на чувствительность данной побочной реакции к неконтролируемым факторам. Обе величины  $w_i$ , рассчитанные по наклонам прямых, расходятся между собой незначительно ( $1.62 \times 10^{-6}$  и  $2.17 \times 10^{-6}$  моль/л с). Однако они почти в 10 раз завышены по сравнению с “истинной” величиной  $w_i = 1.48 \times 10^{-7}$  моль/л с, полученной нами при использовании нового ингибитора и согласующейся с величиной  $w_i = 2 \times 10^{-7}$ , рассчитанной из кинетических данных в отсутствие X.

Таким образом, возникла необходимость поиска новых веществ – счетчиков свободных радикалов, пригодных для использования в высокотемпературной области  $T \geq 120^\circ\text{C}$ . Было проведено тестирование большого числа известных X с достоверно установленными величинами  $\mu$ . Результаты показали, что ни одно из них не пригодно в качестве высокотемпературных счетчиков. Однако в ходе тестирования ингибиторов класса N-оксидов типа нитрозоаренов, моно- и диоксидов имидазолина, нитроксилов имидазолина и их металлокомплексов удалось нашупать определенную тенденцию нарастания положительных

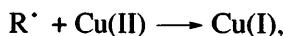
признаков, на основе которой для дальнейшего тестирования были выбраны вещества формулы  $(RN(\text{NO})O)_2\text{Cu}$ . Синтез этих веществ приведен в работе [6].

Проведенное кинетическое тестирование показало, что два из указанных веществ с  $R = C_6H_5CH_2$  или  $CH_3(CH_2)_4$  удовлетворяют требованиям, предъявляемым к высокотемпературным счетчикам радикалов; далее работа проводилась с бензильным производным МК-2.

#### Измерение $w_i$ при конверсии, близкой к нулевой

На рис. 2 представлена зависимость  $\tau = f([X]_0)$ , полученная из данных кинетической калориметрии, а на рис. 3 – кинетика расходования МК-2 в ходе индукционного периода по данным ЭПР-измерений. ЭПР-спектр МК-2, растворенного в стироле, соответствует хорошо известному спектру Cu(II) в медьюорганических соединениях (рис. 4).

При взаимодействии МК-2 с  $\text{R}^\cdot$ , протекающем по схеме



парамагнитное соединение Cu(II) превращается в Cu(I), не обладающее парамагнитными свойства-

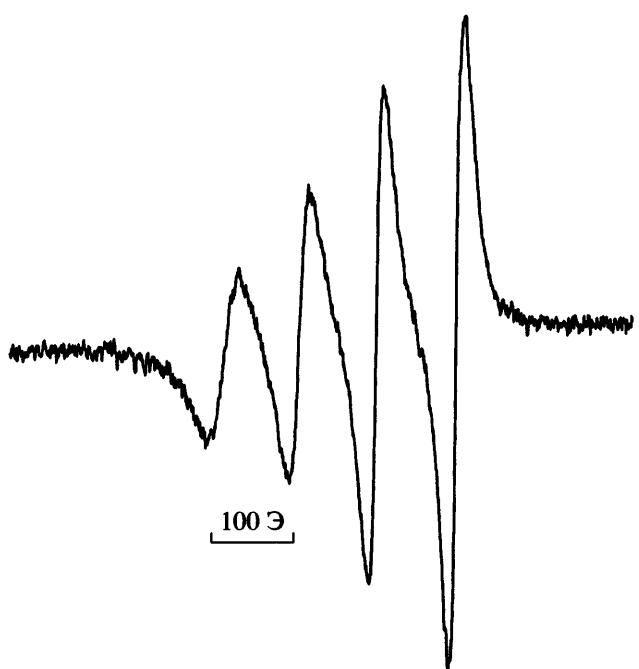


Рис. 4. Спектр ЭПР ингибитора МК-2 в стироле.  
 $T = 20^\circ\text{C}$ .

ми, вследствие чего наклон прямой на рис. 3 – суть скорость расходования МК-2, равная  $w_i$ , поскольку, как следует из рис. 3, кинетика расходования МК-2 описывается уравнением нулевого порядка по МК-2. Величина  $w_i$  (моль/л с) по данным рис. 2 равна  $\sim 1.5 \times 10^{-7}$ , а по данным рис. 3 –  $2.2 \times 10^{-7}$ . Разброс значений  $w_i$ , полученных двумя столь различными методами, невелик и хорошо согласуется со значением  $w_i = 2 \times 10^{-7}$ , рассчитанным косвенным методом по уравнению теории цепных неразветвленных реакций

$$w = k_p[M](w_i/k_o)^{0.5}, \quad (6)$$

где  $w$  – экспериментально измеренная начальная скорость полимеризации (в отсутствие ингибитора),  $[M]$  – концентрация мономера,  $k_p$  и  $k_o$  – константы скорости роста и квадратичного обрыва цепи, известные по справочным данным.

Судя по отсутствию литературных данных, прямое экспериментальное определение скорости термического (спонтанного) инициирования стирола осуществлено впервые.

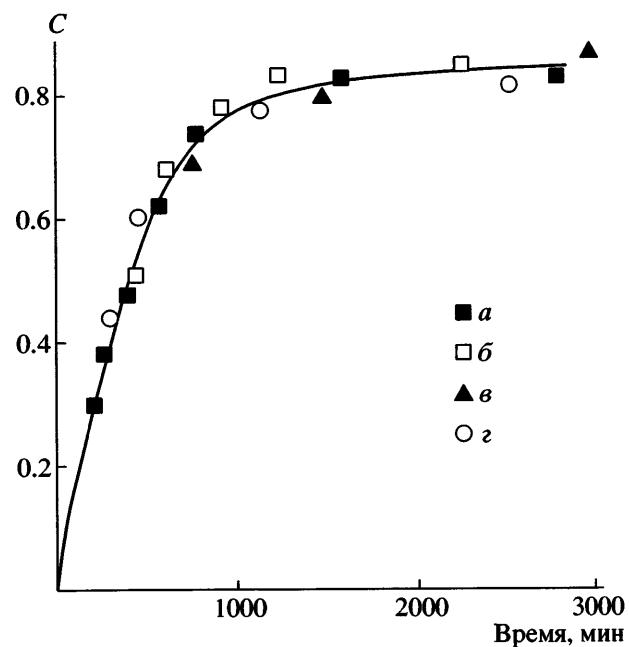


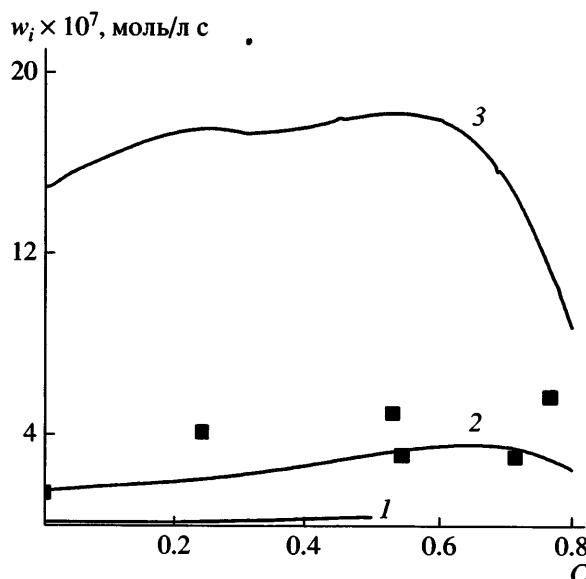
Рис. 5. Изменение конверсии стирола в процессе его термической полимеризации в присутствии полистирола.  $T = 122.5^\circ\text{C}$ . Сплошная кривая – чистый стирол.  $[ПС] = 30$  (а), 51 (б), 69% (в).  $M_n = 8 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3.50$  (а–в);  $M_n = 14.9 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.05$  (г).

*Измерение конверсионной зависимости  $w_i = f(C)$  в ходе полимеризационного превращения*

Измерения  $w_i$  проводились ингибиторным методом по величине периодов индукции  $\tau$  при термической полимеризации стирола ( $T = 122.5^\circ\text{C}$ , калориметрия) в присутствии МК-2 в качестве счетчика свободных радикалов.

Полимеризационные системы с различной величиной конверсии моделировали растворами полистирола ( $M_n = 8 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3.50$ ) в собственном мономере. Правомерность такого моделирования полимеризационных систем была продемонстрирована при наложении кинетических кривых, полученных полимеризацией растворов полимеров, на исходную кинетическую кривую начиная с конверсии, равной концентрации полистирола (рис. 5). Было показано также, что ММР полистирола не влияет на кинетику полимеризации модельных систем и соответственно на величину  $\tau$  (рис. 5, кривая 5).

Результаты измерений  $w_i$  приведены на рис. 6 (точки). Линии представляют собой расчетные зависимости  $w_i = f(C)$  в соответствии с известным



**Рис. 6.** Изменение скорости инициирования  $w_i$  в ходе полимеризации, рассчитанное из экспериментальных зависимостей приведенной скорости полимеризации от конверсии для термической полимеризации стирола при 100 (1), 122.5 (2) и 150°C (3). Точки – прямое экспериментальное измерение  $w_i$  ингибиторным методом при 122.5°C в модельных полимерных системах (растворы полимера в собственном мономере).

уравнением (6). Для расчета использовали приведенную скорость полимеризации  $w/[M]$ , полученную из экспериментов по кинетике полимеризации стирола в отсутствие ингибитора в стационарных условиях, и литературные значения константы скорости  $k_p = 1.051 \times 10^7 \exp(-7286/RT)$  и  $k_o = 1.255 \times 10^9 \exp(-1677/RT)$  л/моль с, известные для конверсий, близких к нулю [9]. Константы имеют постоянное значение в интервале конверсий  $0 \leq C \leq C_k$ , где  $C_k$  – конверсия, при которой начинается автоускорение полимеризационного процесса по механизму гель-эффекта. В работе [4] измерены величины  $k_p$  и  $k_o$  в ходе термической полимеризации стирола при 120°C и показано, что  $C_k \approx 80\%$ . Следовательно, расчеты  $w_i$  по уравнению (5) вполне правомерны в интервале конверсий 0–80%. Из рис. 6 видно, что экспериментально измеренные величины  $w_i$  достаточно хорошо согласуются с расчетной кривой 2, несмотря на значительный разброс точек, причину которого нам установить пока не удалось. Все три расчетные кривые обнаруживают тенденцию к увеличению  $w_i$  в ходе полимеризационного пре-

вращения. В случае кривой 2 эта тенденция подтверждена прямыми экспериментальными измерениями  $w_i$ . Нетривиальность данной ситуации заключается в том, что при полимеризации стирола (как и других виниловых мономеров) в присутствии вещественных инициаторов наблюдается обратная картина: уменьшение  $w_i$  в ходе полимеризационного превращения, связанное с физически очевидной причиной – ростом вязкости и соответственно увеличением доли радикалов инициатора, погибающих в клетке. Причина возрастания  $w_i$  в ходе термической полимеризации стирола в общем виде может быть сформулирована как активизация известного механизма Майо [1] в результате накопления нового компонента в полимеризационной системе – полимера, или же в результате дополнительного инициирования вследствие гомолитической термодеструкции полимера по слабым (дефектным, типа “голова-к-голове”) связям.

Предположение о дополнительном инициировании было нами проверено путем измерения  $w_i$  в растворе полистирола в этилбензоле (гидрированный аналог стирола) в присутствии МК-2 при 120°C и обнаружено, что в этом случае  $w_i = 0$ . Таким образом, остается полагать, что образующийся в ходе превращения полимер каким-то образом участвует в генерировании радикалов по механизму Майо.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что прямое экспериментальное измерение скоростей инициирования для термической полимеризации стирола на разных стадиях полимеризационного превращения (конверсия 0–80%) проведено впервые. В результате выявлено необходимость корректировки известного механизма Майо в аспекте дополнения его стадией (или стадиями) с участием полимера. Полученные численные значения  $w_i$  для различных стадий термической полимеризации стирола могут быть рекомендованы для внесения корректив в соответствующие математические модели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 6133.

2. Hammond G.S., Kopecky K.R. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 60. № 169. P. 54.
3. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1972.
4. Hui A.W., Hamielec A.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. № 3. P. 749.
5. Zetterland P.B., Yamauchi S., Yamada B. // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. № 6. P. 778.
6. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Трофимова Р.Ф., Логинова М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. Т. 46. № 8. С. 1486.
7. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
8. Boutevin B., Bertin D. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 5. P. 815.
9. Кузуб Л.И., Перегудов Н.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1791.

## Thermal Polymerization of Styrene: New Data on the Conversion Dependence of Initiation Rate

**G. V. Korolev, M. P. Berezin, V. P. Grachev, and I. N. Zyuzin**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia  
e-mail: berezin@icp.ac.ru*

**Abstract**—With the aid of new acceptors of free radicals useable at high temperatures ( $T > 100^\circ\text{C}$ ), the rate of initiation  $w_i$  has been measured experimentally for the thermal polymerization of styrene at  $122.5^\circ\text{C}$  in a wide range of conversions  $C = 0\text{--}80\%$ . It has been showed that the value of  $w_i$  tends to increase in the course of polymerization transformation in agreement with the  $w_i = f(C)$  relationship calculated from the kinetic data on the thermal polymerization of styrene in the absence of counters of free radicals. Hypothetical reasons for this non-trivial tendency have been formulated. The experimental dependence  $w_i = f(C)$  has been measured for the first time and has been invoked to refine currently available mathematical models for the thermal polymerization of styrene that assume that  $w_i$  remains invariable in the course of polymerization transformation.