УДК 544.4.032.7 : 544.431.2 : 544.476 : 547.538.141

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА И ФЕРРОЦЕНА****© Д. А. Шиян¹, Н. В. Улитин^{1*}, К. А. Терешенко¹,
А. В. Тахаутдинова¹, Г. Ф. Альметова¹, С. В. Колесов²**¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, Республика Татарстан, 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68.*

Тел.: +7 (843) 231 95 46.

*Email: n.v.ulitin@mail.ru

²*Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
Уфимский Институт химии
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.*

Разработана модель кинетики полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ферроцена. В модель заложена кинетическая схема, ключевые реакции которой соответствуют реакциям известной схемы полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и ферроцена, обоснованной по результатам квантово-химических расчетов и решения обратной кинетической задачи (новыми реакциями стали термоиницирование и комплексообразование ферроцена со стиролом). В рамках моделирования кинетики процесса показано, что: 1) псевдоживой характер процесса объясняется реакциями механизма Organometallic Mediated Radical Polymerization и координационного роста цепи; 2) слабое влияние ферроцена на кинетику процесса объясняется комплексообразованием ферроцена со стиролом, которое уменьшает долю ферроцена, реагирующего с пероксидом бензоила, и степень его влияния на концентрацию макрорадикалов.

Ключевые слова: Organometallic Mediated Radical Polymerization, оптимизационный алгоритм Хука-Дживса, полистирол, ферроцен.

Введение

Добавление металлоценов в реакционную систему радикально инициируемой полимеризации приводит к увеличению или уменьшению скорости процесса в зависимости от начальной концентрации металлоцена, подавлению гелевого эффекта, образованию стереорегулярного полимера, зависимости молекулярных масс полимера от конверсии мономера и возобновлению полимеризации при добавлении новой порции мономера (после полного исчерпания исходного мономера) [1–11]. Квантово-химическое моделирование показало, что эти особенности объясняются протеканием реакций инициатора с металлоценом и координационного роста цепи [3–4; 7].

В работах [8–11] в рамках математического моделирования кинетики на примере полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и ферроцена подтвердили ключевые результаты квантово-химических расчетов из работ [3–4; 7]. Выбор данного объекта исследования в работах [8–11] был обусловлен тем, что металлоцены сильнее влияют на кинетику радикально инициируемой полимеризации полярных мономеров по сравнению с полимеризацией неполярных мономеров и перекисные инициаторы сильнее реагируют с металлоценами по сравнению с азоинициаторами. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана полимеризация стирола (как представителя неполярных мономеров) в присутствии пероксида бензоила и ферроцена. Основной целью работы стало обоснование (с использованием моделирования кинетики) общности кинетической схемы радикально инициируемой полимеризации в присутствии ферроцена для полярных и неполярных мономеров.

Модель кинетики

Кинетическую схему полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ферроцена составили, предположив, что реакции, обусловленные участием ферроцена, аналогичны таковым из кинетической схемы полимеризации метилметакрилата [8–11]. По сравнению со схемой полимеризации метилметакрилата в схему полимеризации стирола вошли реакция термоиницирования (стирол способен в результате нагрева в отсутствие радикального инициатора инициировать радикальную полимеризацию [12]) и обратимая реакция образования и распада комплекса стирола с ферроценом, обнаруженная в работе [13] при анализе зависимостей оптических плотностей растворов ферроцена и стирола в гексане, тетраглицериде углерода и этаноле от концентраций ферроцена и стирола. Наличие комплекса стирола с ферроценом было доказано на основе отклонения экспериментально измеренной оптической плотности растворов от теоретической, рассчитанной по правилу аддитивности. В итоге схема полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ферроцена приобрела следующий вид (здесь: $n = 1, \dots; z = 1, \dots$ – степени полимеризации соответствующих цепей; k – константа скорости соответствующей реакции):

1) распад инициатора на 2 свободных радикала:

2) взаимодействие свободного радикала и мономера:

3) термоиницирование [12]:

4) рост цепи:

5) передача цепи на мономер:

6) обрыв цепей рекомбинацией (для радикальной полимеризации стирола обрыв цепей диспропорционированием не характерен [12]):

7) взаимодействие пероксида бензоила и ферроцена с образованием аддукта $Ad_1(0)$ и свободного радикала:

8) распад аддукта $Ad_1(0)$ на металлоцен и свободный радикал:

9) взаимодействие металлоцена с макрорадикалом с образованием металлоцентрированного радикала $Ad_1(n)$:

10) обратимое присоединение макрорадикала $R(z)$ к металлоцентрированному радикалу $Ad_1(n)$, выступающему в качестве спиновой ловушки (по сути, это механизм Organometallic Mediated Radical Polymerization – OMRP):

11) образование моноциклопентадиенильного аддукта $Ad_2(z)$:

12) образование координационного активного центра $Ad_3(z)$:

13) рост цепи на координационном активном центре $Ad_3(z)$:

14) образование и распад комплекса ферроцена с мономером [13]:

На основе этой кинетической схемы с применением метода производящих функций [14] составили модель кинетики следующего вида:

$$\frac{dY}{dt} = g_i([I], [M], \dots, \mu_{qs}, \mu_{3pr}, k),$$

где $Y - [I], [M], \dots, \mu_{qs}, \mu_{3pr}$, $\mu_{qs} = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [X(n)]$, $\mu_{3pr} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^p z^r [Ad(n, z)]$, $[\dots]$ – концентрация

соединения; g_i – функции, записанные по закону действующих масс; t – время; μ_{qs} , μ_{3pr} – моменты молекулярно-массового распределения ($X - R, Ad_1, Ad_2, Ad_3, P$ при $q = 1, 2, 4, 5, 6$ соответственно; $s, p, r = 0, 1, 2$). Модель позволяет рассчитать конверсию стирола (U) и среднечисленную (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы полистирола:

$$U = ([M]_0 - [M]) / [M]_0,$$

$$M_n = \frac{m(\mu_{11} + \mu_{21} + \mu_{310} + \mu_{301} + \mu_{41} + \mu_{51} + \mu_{61})}{(\mu_{10} + \mu_{20} + \mu_{300} + \mu_{40} + \mu_{50} + \mu_{60})},$$

$$M_w = \frac{m(\mu_{12} + \mu_{22} + \mu_{320} + 2\mu_{311} + \mu_{302} + \mu_{42} + \mu_{52} + \mu_{62})}{(\mu_{11} + \mu_{21} + \mu_{310} + \mu_{301} + \mu_{41} + \mu_{51} + \mu_{61})},$$

где m – молярная масса стирола.

Значение эффективности инициирования пероксидом бензоила $f_{0(BP)}$ (здесь и далее индекс 0 показывает величины в начальный момент времени полимеризации; BP – benzoyl peroxide) и температурные зависимости констант k_d , k_{p1} , k_i и k_{tr} приняли по данным работ [15–19]:

$$\begin{aligned} f_{0(BP)} &= 1, \\ k_{d(BP)} &= 1.79 \cdot 10^{16} e^{-142907/(RT)} \text{ с}^{-1}, \\ k_{p1} &= 10^{7.63} e^{-32510/(RT)} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}, \\ k_i &= 5.54 \cdot 10^7 e^{-133000/(RT)} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с)}, \\ k_{tr} &= 4.83 \cdot 10^6 e^{-53850/(RT)} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}. \end{aligned}$$

где T – температура реакционной массы, К; $R = 8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Для описания изменения константы k_{rec} в течение полимеризации из-за гель-эффекта (гель-эффект – это увеличение скорости и степени полимеризации, вызванное увеличением вязкости радикально полимеризующейся массы) использовали модель из работы [16]:

$$k_{rec} = \left(\frac{1}{k_{rec0}} + \frac{1}{10^{g3}} M_w^{g4} e^{g1 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right)} \right)^{-1} + A \cdot k_{p1} \cdot [M], \text{ л/(моль} \cdot \text{с)},$$

$$f_{(BP)} = \frac{2f_{0(BP)}}{1 + e^{g2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right)}},$$

$$k_{rec0} = 9.5 \cdot 10^8 e^{-6200/(RT)} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)},$$

$$V_f = V_{f.m.} \frac{\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p}}{\frac{\rho_m}{1-U} + \frac{\rho_p}{U}} + V_{f.p.} \frac{\frac{U}{\rho_p}}{\frac{\rho_p}{1-U} + \frac{U}{\rho_p}},$$

$$V_{f.m.} = 0.025 + 0.001(T - 242.6),$$

$$V_{f.p.} = 0.025 + 0.00048(T - 373),$$

$$\rho_m = 924 - 0.918(T - 273.15),$$

$$\rho_p = 1084 - 0.605(T - 273.15),$$

A – коэффициент пропорциональности между скоростью реакционной диффузии, вызванной движением активного конца макрорадикала из-за реакции роста цепи и скоростью роста цепи; $V_{f.m.}$, $V_{f.p.}$ – доли свободного объема метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно; ρ_m и ρ_p – плотности метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно.

Параметры модели константы k_{rec} определили в результате решения обратной кинетической задачи. Обратная кинетическая задача – это оптимизационная задача определения таких параметров модели, чтобы расхождение между данными, рассчитанными по модели, и экспериментальными данными стало минимальным. В качестве экспериментальных данных для решения обратной кинетической задачи по определению параметров модели константы k_{rec} использовали данные работ [1; 20–21] – это кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и дополнительные данные – кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии азобисизобутиронитрила. Значение эффективности инициирования азобисизобутиронитрилом $f_{0(AIBN)}$ и температурную зависимость константы скорости его распада приняли по данным работы [16]:

$$f_{0(AIBN)} = 89.91 e^{-1713/T}, \quad k_{d(AIBN)} = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15508/(RT)} \text{ с}^{-1}.$$

Минимизировав по оптимизационному алгоритму Хука-Дживса [22] функционал

$$Z_1 = \sum_i ((U_i^p - U_i^э) / U_i^э)^2,$$

получили следующие значения параметров модели константы k_{rec} :

$$\begin{aligned} g_1 &= g_{11} + g_{12} \left(\frac{T-343}{10} \right) + g_{13} \left(\frac{T-343}{10} \right)^2 + g_{14} \left(\frac{T-343}{10} \right)^3, \\ g_3 &= g_{31} + g_{32} \left(\frac{T-343}{10} \right) + g_{33} \left(\frac{T-343}{10} \right)^2 + g_{34} \left(\frac{T-343}{10} \right)^3 + g_{35} \left(\frac{T-343}{10} \right)^4, \\ g_4 &= g_{41} + g_{42} \left(\frac{T-343}{10} \right) + g_{43} \left(\frac{T-343}{10} \right)^2 + g_{44} \left(\frac{T-343}{10} \right)^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{11} &= 0.7638, \quad g_{12} = 0.2123, \quad g_{13} = 2.974 \cdot 10^{-3}, \quad g_{14} = -1.238 \cdot 10^{-2}, \quad g_2 = 0.1097, \quad g_{31} = 12.918, \\ g_{32} &= -1.0333, \quad g_{33} = 0.9757, \quad g_{34} = 3.123 \cdot 10^{-2}, \quad g_{35} = -0.1177, \quad g_{41} = 0.6823, \quad g_{42} = -0.4062, \\ g_{43} &= 4.714 \cdot 10^{-3}, \quad g_{44} = 1.918 \cdot 10^{-2}, \quad A = 1.503, \end{aligned}$$

где i – порядковый номер экспериментальной точки; p – рассчитанное по кинетической модели процесса значение; $э$ – экспериментальное значение. Поскольку экспериментальные данные из работ [1; 20–21] соответствуют процессу полимеризации стирола в присутствии только пероксида бензоила или азобисизобутиронитрила, при расчете по разработанной модели кинетики принимали $[Mc]_0 = 0$ ммоль/л.

Аналогично решили обратную кинетическую задачу по определению температурных зависимостей констант скоростей реакций, обусловленных наличием ферроцена в системе. В качестве экспериментальных данных использовали кинетические кривые в присутствии пероксида бензоила и ферроцена (рис. 1, кривые 1–4) и конверсионные зависимости среднемассовой (рис. 2) и среднечисленной (рис. 2) молекулярных масс полистирола, получаемого в этом процессе. В качестве дополнительных экспериментальных данных для решения обратной кинетической задачи привлекли кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена (рис. 1, кривые 2–3). При этом, поскольку в работе [23] обнаружили незначительное увеличение скорости полимеризации в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена, приняли, что между азобисизобутиронитрилом и ферроценом существует взаимодействие, аналогичное реакциям (7)–(8) из представленной в настоящей работе кинетической схемы, и что, как следствие, процесс полимеризации стирола в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена протекает по этой же схеме. Минимизировав по оптимизационному алгоритму Хука-Дживса функционал:

$$Z_2 = \sum_i ((U_i^p - U_i^э) / U_i^э)^2 + \sum_i ((M_{n,i}^p - M_{n,i}^э) / M_{n,i}^э)^2 + \sum_i ((M_{w,i}^p - M_{w,i}^э) / M_{w,i}^э)^2,$$

получили следующие температурные зависимости констант скоростей реакций:

$$\begin{aligned} k_{c(AIBN)} &= 6.79 \cdot 10^8 e^{-67900/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \quad k_{c(BP)} = 3.32 \cdot 10^{12} e^{-65700/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \\ k_{f1(AIBN)} &= 2.31 \cdot 10^{14} e^{-130000/(RT)} \text{ с}^{-1}, \quad k_{f1(BP)} = 2.0 \cdot 10^9 e^{-97300/(RT)} \text{ с}^{-1}, \\ k_{a1} &= 1.28 \cdot 10^7 e^{-17400/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \quad k_{a2} = 1.69 \cdot 10^6 e^{-5670/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \\ k_{f2} &= 2.68 \cdot 10^{19} e^{-122000/(RT)} \text{ с}^{-1}, \quad k_{add} = 3.43 \cdot 10^6 e^{-59700/(RT)}, \\ k_{c.m.} &= 5.65 \cdot 10^5 e^{-23800/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \quad k_{p2} = 3.64 \cdot 10^3 e^{-28600/(RT)} \text{ с}^{-1}, \\ k_{c2} &= 1.27 \cdot 10^3 e^{-47900/(RT)} \text{ л/(моль·с)}, \quad k_{f3} = 5.55 \cdot 10^{12} e^{-119000/(RT)} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Сопоставление рассчитанных по модели и экспериментальных кинетических кривых полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила или азобисизобутиронитрила и ферроцена и молекулярно-массовых характеристик получаемого полистирола приведено на рис. 1–2.

Рис. 1. Кинетические кривые блочной полимеризации стирола ($[M]_0 = 8.7$ моль/л) в присутствии пероксида бензоила (1, 4, $\square$, $\circ$) или азобисизобутиронитрила (2, 3, $\blacksquare$, $\bullet$) и ферроцена; $[I]_0 = 1$ (1-3, $\square$, $\blacksquare$, $\bullet$), 20 (4, $\circ$) ммоль/л; $[Mc]_0 = 0.5$ (4, $\circ$), 1 (1-3, $\square$, $\blacksquare$, $\bullet$) ммоль/л; $T = 318$ (1, $\square$), 333 (2, 4, $\blacksquare$, $\circ$), 343 (3, $\bullet$) К; точки – эксперимент [1; 24; 25], линии – расчет по модели.

Рис. 2. Конверсионные зависимости среднемассовой M_w (1'-3') и среднечисленной M_n (1-3) молекулярных масс полистирола, получаемого при $T = 318$ (1, 1', $\bullet$), 333 (2, 2', $\square$), 348 (3, 3', $\blacktriangledown$) К блочной полимеризацией ($[M]_0 = 8.7$ моль/л) в присутствии пероксида бензоила и ферроцена ($[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л); точки – эксперимент [25]; линии – расчет по модели.

Результаты и их обсуждение

Модель адекватно описывает экспериментальные данные из работ [1; 24–25] (см. рис. 1–2). Поэтому полимеризация стирола в присутствии пероксида бензоила или азобисизобутиронитрила и ферроцена может протекать по схеме, которая аналогична предложенной нами в работах [8–11] для полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и ферроцена. Зная температурные зависимости всех констант скоростей реакций, на модели кинетики провели численный эксперимент по исследованию влияния условий проведения полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ферроцена на ее скорость и молекулярно-массовые характеристики полистирола.

Добавление ферроцена в реакционную массу полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила незначительно влияет на скорость процесса (рис. 3–4). Очевидно, что это связано с протеканием реакции комплексообразования ферроцена со стиролом (реакция (14)), которая уменьшает долю ферроцена, реагирующего с пероксидом бензоила (реакция (7)). Поэтому ферроцен слабо влияет на концентрацию макрорадикалов и, как следствие, на скорость полимеризации.

Среднечисленная молекулярная масса полистирола, получаемого в присутствии пероксида бензоила и ферроцена, гораздо меньше таковой для полистирола, получаемого только в присутствии пероксида бензоила (рис. 5–6). Уменьшение молекулярной массы происходит из-за взаимодействия ферроцена с пероксидом бензоила (реакция (7)), которое приводит к увеличению концентрации макрорадикалов и усилению реакции обрыва цепей рекомбинацией. Из-за этого на начальном этапе полимеризации образуются низкомолекулярные фракции полистирола. Псевдоживой характер процесса, признаком которого является линейное увеличение среднечисленной молекулярной массы полистирола с увеличением конверсии мономера (рис. 5 и 6), может быть объяснен тремя причинами. Во-первых, из-за снижения концентраций пероксида бензоила и ферроцена с увеличением конверсии мономера уменьшается концентрация макрорадикалов и, следовательно, уменьшается скорость реакции обрыва цепей рекомбинацией, что приводит к увеличению среднечисленной молекулярной массы полистирола. Во-вторых, в схеме процесса присутствуют реакции OMRP механизма, согласно которому обрыв цепей становится обратимым (обратимая реакция (10)), а значит, макромолекулы полистирола ступенчато увеличивают свои молекулярные массы. В-третьих, молекулярная масса полистирола увеличивается за счет безобрывного роста цепей на координационных активных центрах $Ad_3(z)$ (реакции (12)–(13)).

Общей тенденцией, наблюдаемой на рис. 5 и 6, также является снижение молекулярной массы полистирола с увеличением концентрации макрорадикалов и, как следствие, увеличением скорости реакции обрыва цепей рекомбинацией – как при полимеризации без ферроцена, так и в присутствии ферроцена среднечисленная молекулярная масса полистирола снижается с увеличением концентрации пероксида бензоила и температуры полимеризации.

Рис. 3. Кинетические кривые блочной полимеризации стирола ($[M]_0 = 8.7$ моль/л) в присутствии пероксида бензоила и ферроцена; $[I]_0 = 1$ ммоль/л; $[Mc]_0 = 0$ (1-3), 1 (1'-3') ммоль/л; $T = 318$ (1,1'), 333 (2,2'), 353 (3,3') К.

Рис. 4. Кинетические кривые блочной полимеризации стирола ($[M]_0 = 8.7$ моль/л) в присутствии пероксида бензоила и ферроцена; $[Mc]_0 = 0$ (1-3), 1 (1'-3') ммоль/л; $[I]_0 = 0.1$ (1,1'), 1 (2,2'), 10 (3,3') ммоль/л; $T = 333$ К.

Рис. 5. Конверсионные зависимости среднечисленной молекулярной массы полистирола; $[I]_0 = 1$ ммоль/л; $[Mc]_0 = 0$ (1-3), 1 (1'-3') ммоль/л; $T = 318$ (1,1'), 333 (2,2'), 353 (3,3') К.

Рис. 6. Конверсионные зависимости среднечисленной молекулярной массы полистирола; $[Mc]_0 = 0$ (1-3), 1 (1'-3') ммоль/л; $[I]_0 = 0.1$ (1), 1 (2), 10 (3) ммоль/л; $T = 333$ К.

Заключение

Таким образом, на основе закона действующих масс и метода производящих функций впервые разработана модель кинетики полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ферроцена. С использованием модели кинетики и известных экспериментальных данных решена обратная кинетическая задача, в результате чего обоснована кинетическая схема процесса и определены температурные зависимости констант скоростей реакций. Обоснованная схема процесса содержит те же ключевые реакции, что и схема полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и ферроцена [8–11]. Отличием стала лишь реакция термоинициирования, характерная для радикальной полимеризации стирола. Принципиально новым моментом по сравнению со схемой из работ [8–11] стал учет в схеме рассматриваемого процесса обратимой реакции комплексообразования ферроцена со стиролом, экспериментально обнаруженной в работе [13]. Учет этой реакции позволил объяснить слабое влияние ферроцена на скорость радикально инициируемой полимеризации стирола.

Работа выполнена в рамках государственного задания на 2017–2019 гг. (инициативный научный проект №10.5548.2017/8.9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесов С. В., Сигаева Н. Н., Газеева Д. Р., Ермолаев Н. Л., Юмагулова Р. Х. Особенности комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. №3. С. 746–748.
2. Sigaeva N. N., Yumagulova R. Kh., Frizen A. K., Kolesov S. V. Complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes // Polymer Science. 2009. Vol. 51(B). No.7–8. P. 226–232.
3. Sigaeva N. N., Friesen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate // Kinetics and Catalysis. 2012. Vol. 53. No.4. P. 470–476.
4. Sigaeva N. N., Friesen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes // Polymer science. 2012. Vol. 54(B). No.3–4. P. 197–204.
5. Murinov Y. I., Grabovskiy S. A., Islamova R. M., Kuramshina A. R., Kabal'nova N. N. Mechanism of methyl methacrylate polymerization initiated by benzoyl peroxide and ferrocene in the presence of oxygen // Mendeleev Communications. 2013. Vol. 23. No.4. P. 53–55.
6. Kolesov S. V., Nasibullin I. I., Frizen A. K., Sigaeva N. N., Galkin E. G. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system // Polymer Science. 2015. Vol. 57(B). No.2. P. 71–76.

7. Friesen A. K., Khursan S. L., Kolesov S. V., Ulitin N. V., Shiyan D. A., Tereshchenko K. A. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene // *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. No.4. P. 374–376.
8. Ulitin N. V., Tereshchenko K. A., Burakova A. O., Shiyan D. A., Friesen A. K., Kolesov S. V., Temnikova N. E. Kinetic scheme and rate constants for methyl methacrylate synthesis occurring via the radical-coordination mechanism // *Kinetics and catalysis*. 2017. Vol. 58. No.2. P. 122–132.
9. Tereshchenko K. A., Ulitin N. V., Burakova A. O., Shiyan D. A., Temnikova N. E., Kolesov S. V. Catalytic and inhibiting effects of ferrocene on the bulk radical-coordination polymerization of methyl methacrylate from the standpoint of formal kinetics // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58. No.2. P. 133–139.
10. Буракова А. О., Терещенко К. А., Шиян Д. А., Улитин Н. В., Темникова Н. Е., Фризен А. К., Колесов С. В. Влияние соотношения компонентов иницирующей системы «пероксид бензоила-ферроцен» на кинетику полимеризации метилметакрилата при различных температурах // *Вестник Башкирского университета*. 2016. Т. 21. №3. С. 620–625.
11. Терещенко К. А., Улитин Н. В., Буракова А. О., Фризен А. К., Колесов С. В., Шиян Д. А., Темникова Н. Е. Перспективы применения радикально-координационной полимеризации для получения полиметилметакрилата как компонента акрилового клея // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. №3. С. 27–35.
12. Bagdasar'yan Kh. S. Theory of free-radical polymerization. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1968. P. 328.
13. Puzin Yu. I., Kuznetsov S. I., Golovanov A. A. Interaction of ferrocene with styrene and methyl methacrylates in the media of different polarity // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87. No.5. P. 1026–1030.
14. Улитин Н. В., Терещенко К. А. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров. Казань: изд-во Казанского Национального Исследовательского Технологического Университета, 2014. С. 228.
15. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. 4-th edition. N.Y.: John Wiley & Sons. Inc., 1999. P. 2366.
16. Tefera N., Weickert G., Westerterp K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model // *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. Vol. 63. No.12. P. 1663–1680.
17. Buback M., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Klumperman B., Kuchta F.-D., Manders B. G., O'Driscoll K. F., Russell G. T., Schweer J. All Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1 Propagation rate coefficient for styrene // *Macromolecular chemistry and physics*. 1995. Vol. 196. P. 3267–3280.
18. Buback M., Kowolik C. Termination kinetics of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. P. 3211–3215.
19. Olaj O. F., Schnoll-Bitai I. Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization. Complete analysis by means of a single experiment // *European Polymer Journal*. 1989. Vol. 25. №7/8. P. 635–641.
20. Marten F. L., Hamielec A. E. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene. I // *Journal of Applied Polymer Science*. 1982. Vol. 27. P. 489–505.
21. Islamova R. M., Golovochesova O. I., Monakova Yu. B., Utepova I. A., Musikhina A. A., Chupakhin O. N. Effect of heterocyclic derivatives of ferrocene on free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene // *Polymer Science*. 2010. Vol. 52(B). No.11–12. P. 637–647.
22. Hooke R., Jeeves T. A. «Direct search» solution of numerical and statistical problems // *Journal of the Association for Computing Machinery*. 1961. Vol. 8. No.2. P. 212–229.
23. Agareva N. A., Aleksandrov A. P., Bityurin N. M., Ivanov V. F., Smirnova L. A. Free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of high ferrocene concentrations // *Polymer Science*. 2004. V. 46(A). №2. С. 105–113.
24. Прокудина Е. М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов: дисс. ... канд. хим. наук. Уфа, 2004. 114 с.
25. Абдулгалимова А. У. Кинетическая неоднородность активных центров радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем: дисс. ... канд. хим. наук. Уфа, 2006. 134 с.

Поступила в редакцию 02.03.2018 г.

KINETICS THEORETICAL STUDY OF STYRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF BENZOYL PEROXIDE AND FERROCENE

© D. A. Shiyan¹, N. V. Ulitin^{1*}, K. A. Tereshchenko¹, A. V. Takhautdinova¹,
G. F. Almetova¹, S. V. Kolesov²

¹Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx Street, 420015 Kazan, Republic of Tatarstan, Russia.

²Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: n.v.ulitin@mail.ru

A kinetics model of styrene polymerization in the presence of benzoyl peroxide and ferrocene was developed. The model contains the kinetic scheme, the main reactions of which correspond to the reactions of the known scheme of methyl methacrylate polymerization in the presence of benzoyl peroxide and ferrocene. The model is based on the results of quantum chemical calculations and the solution of the inverse kinetic problem. The new reactions in the scheme are the thermoinitiation reaction, which is characteristic for styrene radical polymerization, and reversible complexation of ferrocene with styrene, the last one is observed spectrophotometrically. Based on the results of solving the inverse kinetic problem, the values of the reaction rate constants for the kinetic scheme of the process were determined. Within the framework of kinetics modeling, the following facts were shown. The first is that the pseudo-living nature of the process is explained by the reversible reaction of organometallic mediated radical polymerization mechanism and the reaction of chain coordination propagation. The second is that the weak effect of ferrocene on the kinetics of the process compared with the noticeable effect of ferrocene on the polymerization kinetics of methyl methacrylate is explained by the reaction of complexation of ferrocene with styrene, which reduces the share of ferrocene reacting with benzoyl peroxide and the degree of its influence on the macroradicals concentration.

Keywords: organometallic mediated radical polymerization, Hook-Jeeves optimization algorithm, polystyrene, ferrocene.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Kolesov S. V., Sigaeva N. N., Gazeeva D. R., Ermolaev N. L., Yumagulova R. Kh. Osobennosti kompleksno-radikal'noi polimerizatsii stirola v prisutstvi metallotsenovykh initsiiruyushchikh sistem. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2009. Vol. 14. No. 3. Pp. 746–748.
2. Sigaeva N. N., Yumagulova R. Kh., Frizen A. K., Kolesov S. V. Complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes. Polymer Science. 2009. Vol. 51(V). No.7–8. Pp. 226–232.
3. Sigaeva N. N., Friesen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate. Kinetics and Catalysis. 2012. Vol. 53. No.4. Pp. 470–476.
4. Sigaeva N. N., Friesen A. K., Nasibullin I. I., Ermolaev N. L., Kolesov S. V. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes. Polymer science. 2012. Vol. 54(B). No.3–4. Pp. 197–204.
5. Murinov Y. I., Grabovskiy S. A., Islamova R. M., Kuramshina A. R., Kabal'nova N. N. Mechanism of methyl methacrylate polymerization initiated by benzoyl peroxide and ferrocene in the presence of oxygen. Mendelev Communications. 2013. Vol. 23. No.4. Pp. 53–55.
6. Kolesov S. V., Nasibullin I. I., Frizen A. K., Sigaeva N. N., Galkin E. G. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system. Polymer Science. 2015. Vol. 57(V). No.2. Pp. 71–76.
7. Friesen A. K., Khursan S. L., Kolesov S. V., Ulitin N. V., Shiyan D. A., Tereshchenko K. A. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene. Mendelev Communications. 2017. Vol. 27. No.4. Pp. 374–376.
8. Ulitin N. V., Tereshchenko K. A., Burakova A. O., Shiyan D. A., Frizen A. K., Kolesov S. V., Temnikova N. E. Kinetic scheme and rate constants for methyl methacrylate synthesis occurring via the radical-coordination mechanism. Kinetics and catalysis. 2017. Vol. 58. No.2. Pp. 122–132.
9. Tereshchenko K. A., Ulitin N. V., Burakova A. O., Shiyan D. A., Temnikova N. E., Kolesov S. V. Catalytic and inhibiting effects of ferrocene on the bulk radical-coordination polymerization of methyl methacrylate from the standpoint of formal kinetics. Kinetics and Catalysis. 2017. Vol. 58. No.2. Pp. 133–139.
10. Burakova A. O., Tereshchenko K. A., Shiyan D. A., Ulitin N. V., Temnikova N. E., Frizen A. K., Kolesov S. V. Vliyanie sootnosheniya komponentov initsiiruyushchei sistemy «peroksid benzoila-ferrotsen» na kinetiku polimerizatsii metilmetakrilata pri razlichnykh temperaturakh. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2016. Vol. 21. No. 3. Pp. 620–625.

11. Tereshchenko K. A., Ulitin N. V., Burakova A. O., Frizen A. K., Kolesov S. V., Shiyan D. A., Temnikova N. E. Perspektivy primeneniya radikal'no-koordinatsionnoi polimerizatsii dlya polucheniya polimetilmetakrilata kak komponenta akrilovogo kleya. Klei. Germetiki. Tekhnologii. 2017. No. 3. Pp. 27–35.
12. Bagdasar'yan Kh. S. Theory of free-radical polymerization. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1968. Pp. 328.
13. Puzin Yu. I., Kuznetsov S. I., Golovanov A. A. Interaction of ferrocene with styrene and methyl methacrylates in the media of different polarity. Russian Journal of General Chemistry. 2017. Vol. 87. No.5. Pp. 1026–1030.
14. Ulitin N. V., Tereshchenko K. A. Metody modelirovaniya kinetiki protsessov sinteza i molekulyarno-massovykh kharakteristik polimerov [Methods for modeling the kinetics of synthesis processes and molecular-mass characteristics of polymers]. Kazan: izd-vo Kazanskogo Natsional'nogo Issledovatel'skogo Tekhnologicheskogo Universiteta, 2014. Pp. 228.
15. Polymer Handbook. Ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. 4-th edition. N.Y.: John Wiley & Sons. Inc., 1999. Pp. 2366.
16. Tefera N., Weickert G., Westerterp K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model. Journal of Applied Polymer Science. 1997. Vol. 63. No.12. Pp. 1663–1680.
17. Buback M., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Klumperman B., Kuchta F.-D., Manders B. G., O'Driscoll K. F., Russell G. T., Schweer J. All Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1 Propagation rate coefficient for styrene. Macromolecular chemistry and physics. 1995. Vol. 196. Pp. 3267–3280.
18. Buback M., Kowollik C. Termination kinetics of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments. Macromolecules. 1998. Vol. 31. Pp. 3211–3215.
19. Olaj O. F., Schnoll-Bitai I. Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization. Complete analysis by means of a single experiment. European Polymer Journal. 1989. Vol. 25. No. 7/8. Pp. 635–641.
20. Marten F. L., Hamielec A. E. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene. I. Journal of Applied Polymer Science. 1982. Vol. 27. Pp. 489–505.
21. Islamova R. M., Golovochesova O. I., Monakova Yu. B., Utepova I. A., Musikhina A. A., Chupakhin O. N. Effect of heterocyclic derivatives of ferrocene on free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene. Polymer Science. 2010. Vol. 52(B). No.11–12. Pp. 637–647.
22. Hooke R., Jeeves T. A. «Direct search» solution of numerical and statistical problems. Journal of the Association for Computing Machinery. 1961. Vol. 8. No.2. Pp. 212–229.
23. Agareva N. A., Aleksandrov A. P., Bityurin N. M., Ivanov V. F., Smirnova L. A. Free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of high ferrocene concentrations. Polymer Science. 2004. Vol. 46(A). No. 2. Pp. 105–113.
24. Prokudina E. M. Koordinatsionno-radikal'naya polimerizatsiya metilmetakrilata i stirola v prisut-stvii metallotsenov: diss. ... kand. khim. Nauk [Coordination-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of metallocenes: PhD theses]. Ufa, 2004.
25. Abdulgalimova A. U. Kineticheskaya neodnorodnost' aktivnykh tsentrov radikal'noi polimerizatsii stirola v prisut-stvii metallotsenovykh initsiiruyushchikh sistem: diss. ... kand. khim. nauk. Ufa, 2006.

Received 02.03.2018.