

В. М. Янборисов, Э. В. Янборисов, С. И. Спивак,
А. С. Зиганшина, Н. В. Улитин

ЭВОЛЮЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОЛИЦЕНТРОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

Ключевые слова: катализаторы Циглера-Натта, полицентровые катализаторы, математическое моделирование, метод Монте-Карло.

В рамках метода математического моделирования с использованием алгоритма Монте-Карло определены кинетические параметры процесса полимеризации полибутадиена на катализаторах Циглера-Натта. Показано, что в зависимости от конверсии мономера, рост макроцепей происходит на активных центрах различного типа, что оказывает влияние на характер ММР полимера.

Keywords: Ziegler-Natta catalysts, multi-site catalyst, mathematical modeling, Monte-Carlo method.

In the framework of mathematical modeling was used Monte-Carlo method to determine the kinetic parameters of polybutadiene polymerization during Ziegler-Natta catalysts. Was shown that depending on monomer conversion, macro-chains growth occurs on the various types of active centers, which affects on the character of molecular weight distribution of producing polymer.

Введение

Полицентровые катализаторы, в частности, некоторые катализаторы Циглера-Натта полимеризации диенов, характеризуются наличием нескольких типов каталитических активных центров (АЦ) [1]. В процессе полимеризации на активных центрах каждого типа могут протекать различные реакции с соответствующими кинетическими параметрами, от которых зависит результирующее ММР полимера и его физико-химические свойства. Определение кинетических параметров этих реакций позволит решить актуальную задачу регулирования молекулярной массы при полимеризации.

С этой целью разработана модель, предложен и программно реализован алгоритм моделирования процесса полимеризации методом Монте-Карло [2].

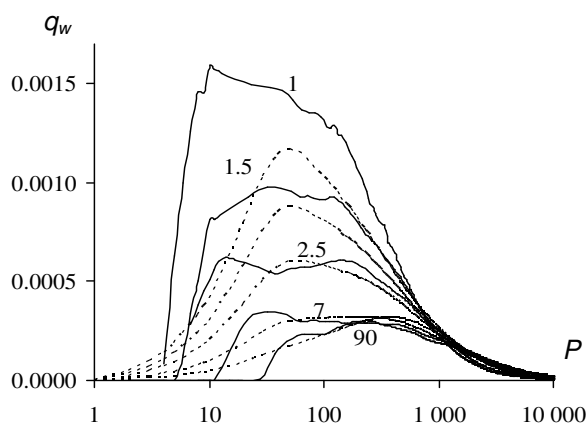


Рис. 1 – ММР ПБ: числа у кривых – время полимеризации в мин, сплошные линии – эксперимент, пунктир – моделирование

Весь процесс полимеризации разбили на малые временные интервалы - шаги времени dt . Количество случайных розыгрышей на шаге соответствовало скоростям реакций, которые описываются дифференциальными уравнениями, составляющими ядро математической модели:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= -k_{di}C_i, \\ \frac{dC_m}{dt} &= -\sum_i k_{pi}C_iC_m = -k_pC_aC_m, \\ \frac{dC_{al}}{dt} &= -\sum_i k_{ai}C_iC_{al} = -k_aC_aC_{al}, \\ \frac{dC_f}{dt} &= -\sum_i k_{fi}C_iC_f = -k_fC_aC_f, \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь C_m , C_{al} , C_f – концентрации мономера, АОС и некоторого агента, соответственно. C_i – концентрация АЦ i -го типа, k_{di} – константа скорости реакции дезактивации АЦ типа i , k_{pi} – константа скорости реакции роста полимерной цепи на АЦ i -го типа, k_{mi} , k_{ai} , k_{fi} – константы скорости реакции передачи цепи на мономер, АОС и агент на АЦ i -го типа, соответственно; $C_a = \sum_i C_i$ – брутто-концентрация АЦ, k_p ,

k_m , k_a , k_f – соответствующие брутто-константы. Коэффициент пропорциональности при определении величины шага времени подбирали таким образом, чтобы шаг был по возможности меньше, так как количество розыгрышей на шаге есть величина постоянная. Однако шаг не может быть слишком малым. Он должен быть таким, чтобы количество розыгрышей на шаге превышало 1. Такой подход позволил отказаться от этапа розыгрыша типа реакции, что привело к значительному сокращению времени компьютерного расчета. Еще более существенный выигрыш во времени расчета обусловлен тем, что в предлагаемом алгоритме не отслеживается расположение макромолекул в пространстве. Эти два принципиальных отличия предлагаемого алгоритма от существующих ранее алгоритмов, позволили значительно увеличить статистический ансамбль – до нескольких млн. АЦ (или растущих на них макромолекул) и до 10^{11} молекул мономера.

Единичный акт реакции роста макромолекулы моделировали путем случайного розыгрыша номера активного центра, на котором растет эта макромолекула, и произойдет увеличение числа ее

звеньев на единицу. Количество молекул мономера при этом уменьшали на единицу.

Акт переноса моделировали следующим образом. Разыгрывали номер АЦ, на котором растущая цепь претерпевает акт переноса. В момент переноса образуется одна «мертвая» макромолекула (это такая молекула, с которой в дальнейшем ничего не происходит), степень полимеризации которой равна длине растущей молекулы в момент переноса. После переноса возникает новая растущая цепь (на этом же АЦ), длина (степень полимеризации) которой равна нулю в момент переноса и продолжает увеличиваться в дальнейшем. В результате акта переноса количество агента, на который произошел перенос, уменьшается на единицу.

Акт дезактивации АЦ моделировали аналогично. Разыгрывали номер активного центра, в момент дезактивации образуется одна «мертвая» цепь соответствующей длины, количество АЦ уменьшается на единицу, в дальнейшем дезактивированный АЦ в случайном розыгрыше всех реакций не участвует.

В процессе моделирования вычислялись текущие значения концентраций всех реагентов. Информация о макромолекулах заносилась в массив, представляющий собой степени полимеризации макромолекулы, растущей на каждом АЦ каждого типа. Подсчитывалось также количество «мертвых» макромолекул определенной длины, возникших в актах переноса цепи или дезактивации АЦ, естественно по типам АЦ. Все это позволило рассчитать среднечисленные и среднемассовые молекулярные массы, как для всего образца полимера, так и для макромолекул, продуцированных разными типами АЦ, а также МЧР и ММР для различных времен полимеризации.

Путем моделирования и аппроксимации экспериментальных [3] ММР ПБ (рис. 1) при полимеризации в присутствии каталитической системы « $TiCl_4$ + триизобутилалюминий (ТИБА)» найдены значения кинетических параметров как в целом для исследуемой каталитической системы: начальной брутто-концентрации АЦ $C_a^0 = 5.65 \cdot 10^{-5}$, начальных концентраций ТИБА $C_{ТИБА}^0 = 1.52 \cdot 10^{-3}$ и «быстрого» агента переноса $C_f^0 = 3.77 \cdot 10^{-4}$ моль/литр; так и кинетические параметры для АЦ каждого типа (табл.1).

При этих значениях кинетических параметров хорошо совпадают модельные и экспериментальные зависимости практически для всех экспериментально определяемых величин: конверсии мономера, среднечисленной и среднемассовой степени полимеризации (рис. 2-3, кривые 6).

Таким образом, в системе присутствуют АЦ пяти типов. АЦ первых 2-х типов продуцируют сравнительно короткие макромолекулы, а АЦ типов 3-5 – длинные (рис. 3). Несмотря на то, что суммарная концентрация низкоскоростных АЦ первых двух типов составляет 75% от общей концентрации АЦ (табл.), конверсия мономера на АЦ типов 1-2 незначительна и происходит в первые минуты полимеризации (рис. 2). Основное количество мономера (бо-

лее 95%) полимеризуется на АЦ типов 3-5 в течение всей полимеризации вплоть до высоких конверсий.

Таблица 1 – Значения кинетических параметров для АЦ отдельных типов, полученные при аппроксимации экспериментального ММР моделированием Монте-Карло; a_0 – начальная активность АЦ, U – конверсия мономера, константы скоростей реакций: k_p – роста, k_m – переноса на мономер, k_a – на ТИБА, k_f – на «быстрый» агент, k_d – дезактивации АЦ

$C_a^0, \%$	45	30	15	7	3
$a^0, \%$	8	14	20	31	27
$U, \%$	0.3	2	25.1	38.3	28.4
$k_{pr}, M^{-1} M^{-1}$	240	650	1 800	6 000	12 500
$k_m, M^{-1} M^{-1}$	2	1	1	0.2	0.05
$k_a, M^{-1} M^{-1}$	1500	1500	1900	2000	1200
$k_b, M^{-1} M^{-1}$	60 000	60 000	60 000	80 000	80 000
k_d, M^{-1}	2	0.5	0.013	0.014	0.025
Тип АЦ	1	2	3	4	5

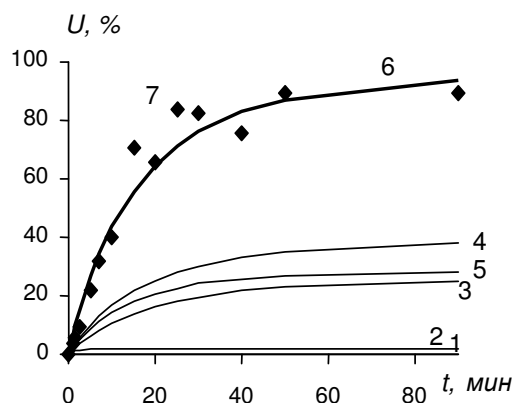


Рис. 2 – Конверсия при моделировании полимеризации БД: 1-5 – конверсия на АЦ типов 1-5, 6 – брутто-конверсия, 7 – эксперимент

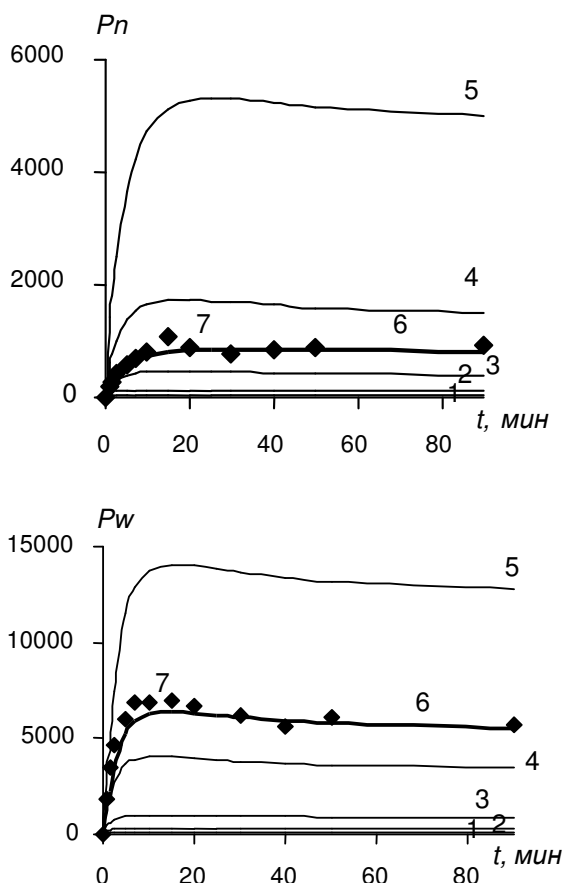


Рис. 3 – Изменение среднечисленной (P_n) и среднемассовой (P_w) степени полимеризации при моделировании полимеризации БД: 1-5 – для макроцепей, продуцированных АЦ типов 1-5; 6 – для всего образца, 7 – эксперимент

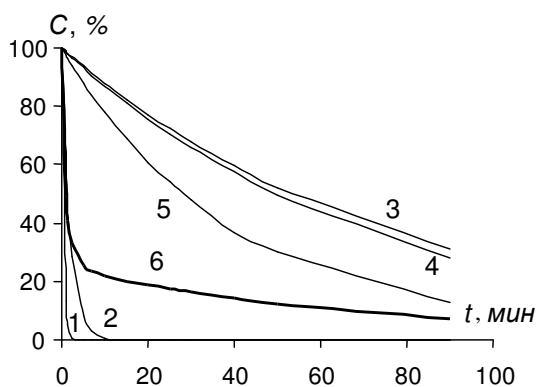


Рис. 4 – Изменение концентрации АЦ при моделировании полимеризации БД: 1-5 – для АЦ типов 1-5, 6 – брутто

На рис. 4 отражено полученное моделированием изменение концентрации АЦ в процессе полимеризации, при этом начальная концентрация АЦ каждого типа принята за 100%. Экспериментально наблюдаемое падение каталитической активности катализатора в процессе полимеризации связано с дезактивацией АЦ (рис. 4, кривая 6), причем АЦ первых 2-х типов достаточно быстро полностью дезактивируются в начальном периоде полимеризации

(рис. 4, кривые 1-2). Именно этим объясняется смещение экспериментально наблюдаемого ММР в высокомолекулярную область на начальных этапах полимеризации ($t < 20$ мин).

Отдельно о «быстром» агенте переноса. Введение этого агента переноса в модельные расчеты вызвано тем, что учет только традиционных агентов переноса (мономера и алюминий-органического соединения) не позволяет адекватно описать экспериментальное ММР на первых минутах полимеризации: сравнительно медленный перенос на эти агенты приводит к модельному ММР с проявлением Пуассоновских пиков, которые не наблюдаются в эксперименте (рис. 1). «Быстрым» этот агент мы назвали по двум причинам: во-первых, константа скорости переноса на него очень велика (табл.), во-вторых, этот агент быстро исчерпывается на первых минутах полимеризации. Судя по определенной при моделировании концентрации «быстрого» агента, сравнимой с концентрацией АЦ, можно предположить, что природа этого агента связана или с дефектами кристаллической решетки трихлорида титана, или это может быть банальная примесь.

Таким образом, путем моделирования процесса полимеризации БД установлено следующее. На начальном этапе полимеризации преобладают процессы переноса на агент невыясненной природы, концентрация которого очень мала. На начальном этапе полимеризации каталитическая система характеризуется наличием 5-ти типов АЦ. Однако АЦ, производящие короткие макромолекулы, быстро дезактивируются. Относительное количество мономера, запolyмеризованного в этих коротких макроцепях, очень мало и составляет несколько процентов от общей конверсии. Однако эти фракции существенным образом влияют на вид ММР, особенно в низкомолекулярной области. Основное количество мономера (>95%) запolyмеризовано на типах АЦ с высокими значениями P_n , именно полимеризация на этих центрах определяет вид ММР в высокомолекулярной области и продолжается до высоких степеней конверсии, до практически полного исчерпания мономера в системе.

На сегодняшний день активно ведутся исследования в области создания математических моделей, необходимых для разработки систем управления химико-технологическими процессами [4, 5]. Полученные в представленной работе результаты могут быть использованы при разработке экспертной системы, работающей в режиме «советник» для управления промышленным синтезом ПБ с использованием катализаторов Циглера-Натта.

Литература

1. Yu.B. Monakov, N.N. Sigaeva, V.N. Urazbaev. Active Sites of Polymerization: Multiplicity: Stereospecificand Kinetic Heterogeneity, Leiden: Brill Acad. Publ. – 2005. – P. 398.
2. Янборисов Э.В. Алгоритм моделирования полимеризации на катализаторах Циглера-Натта с учетом изменения активности катализатора / Э.В. Янборисов, В.М. Янборисов, С.И. Спивак // Математическое моделирование – 2010. – Т. 22, № 3. – С. 15–25.

3. Мингалеев В.З. Влияние природы сокатализатора на полимеризацию бутадиена в турбулентных потоках в присутствии титанового катализатора / В.З. Мингалеев, В.П. Захаров, Э.Н. Абдулова и др. // Вестник Башк.гос.ун-та. – 2008. – Т. 13, № 3. – С. 470-473.
4. Набиев Р.Р. Имитация кинетики сополимеризации изобутилена с изопреном методом Монте-Карло / Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 143-147.
5. Опаркин А.В. Исследование «поведения» молекулярно-массовых характеристик полистирола, получаемого методом «живой» радикальной полимеризации, в зависимости от химических и физических воздействий на реакционную систему / А.В. Опаркин, Е.Б. Широких, Ю.В. Перухин, Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №7. – С. 115-116.

© **В. М. Янборисов** – д.х.н., профессор кафедры физической химии и химической экологии БашГУ; Э.В. Янборисов – к.ф.-м.н; **С. И. Спивак** – д.ф.-м.н, профессор, зав. кафедрой математического моделирования БашГУ; **А. С. Зиганшина** – аспирант кафедры ТППКМ КНИТУ, aygul.ziganshina.89@mail.ru; **Н. В. Улитин** – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ КНИТУ.