

Н. В. Улитин, К. А. Терещенко, Р. Р. Набиев,
Т. Р. Дебердеев, Р. Я. Дебердеев, Э. Р. Гиззатова, С. И. Спивак

КИНЕТИКА КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА С ИЗОПРЕНОМ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ

Ключевые слова: сополимеризация, быстрые жидкофазные процессы, бутилкаучук.

Предложена математическая модель, описывающая кинетику катионной сополимеризации изобутилена с изопреном (катализатор – трихлорид алюминия, растворитель – метилхлорид). Решена обратная кинетическая задача по определению неизвестных кинетических констант скоростей элементарных реакций. Сравнением рассчитанных по модели и экспериментальных значений молекулярно-массовых характеристик бутилкаучука показана адекватность модели.

Keywords: cationic polymerization, butyl rubber, molecular-mass characteristics, the rate constants of elementary reactions.

Abstract – A mathematical model is proposed which describes kinetics of cationic copolymerization of isobutylene with isoprene in the presence of aluminum trichloride catalyst in methyl chloride medium. Reverse kinetic problem is solved for determining of unknown kinetic rate constants of the elementary reactions. The adequacy of the model is demonstrated by comparison of model-calculated product molecular-mass properties against those values which are obtained through experiments.

Введение

Бутилкаучук (БК) является продуктом катионной сополимеризации изобутилена (ИБ) с изопреном (ИП). Ко всем промышленно выпускаемым маркам БК предъявляются требования относительно вязкостных (вязкость по Муни) и прочностных (разрушающее напряжение при растяжении) свойств. В силу особенностей процесса катионной сополимеризации (чувствительность к примесям в реагентах, большие скорости элементарных реакций и т.д.) задача синтеза продукта с требуемыми вязкостными и прочностными характеристиками является сложно решаемой в рамках чисто экспериментального подхода. Поэтому в настоящее время данная задача решается с помощью моделирования кинетики процесса сополимеризации ИБ с ИП [1-6]. Так, в работах [1-3] описываются общие фундаментальные принципы математического моделирования кинетики сополимеризации, при этом не рассматривается моделирование кинетики синтеза БК. Продолжением работ [1-3] являются исследования, представленные в работе Ибрагимли Ш.Д. [4], – создана математическая модель кинетики синтеза БК, в которой рассчитывается расход ИБ и ИП во времени и температура в реакторе, исходя из теплового баланса, однако модель не дает представлений о молекулярно-массовых характеристиках и определяемых ими свойствах получаемого БК. Современное состояние дел в области моделирования кинетики сополимеризации ИБ с ИП нашло отражение в работах [5, 6], но и эти работы не дают полного представления о кинетике синтеза БК, что еще раз подтверждает сложность изучаемого процесса. Недостатками кинетической модели, предложенной в работе [5], являются: 1. константы скоростей элементарных реакций процесса сополимеризации задаются приближенными постоянными значениями – не учитывается температурная зависимость констант; 2. кинетическая схема сополимеризации ИБ с ИП, на которой строится математическая модель, не учитывает многих характерных для катионной полимеризации реакций

(передача на полимер, восстановление активного центра и т.д.). В работе [6] предлагается подход к математической формализации кинетики синтеза БК, который является упрощенным в силу нескольких причин: 1. задача моделирования решена без учета гибели активных центров в процессе сополимеризации ИБ с ИП, хотя широко известно, что количество активных центров в процессе синтеза БК меняется [7-11]; 2. в качестве меры топологической структуры сополимера выбрана лишь длина, причем игнорировалась такая важная характеристика, как состав сополимера – следствием является невозможность расчета ненасыщенности получаемого БК; 3. нельзя оценить кинетику сополимеризации с течением времени из-за перехода от зависимостей среднечисленной, среднемассовой молекулярных масс и полидисперсности от времени к зависимостям перечисленных характеристик от конверсий ИБ и ИП; 4. моделирование проводилось в изотермической постановке задачи (отсюда и низкое значение полидисперсности, $PD = 2$), хотя в реальных промышленных реакторах за счет ярко выраженной неизотермичности процесса происходит заметное увеличение PD , поэтому модель из работы [6], созданная в изотермической постановке задачи, не отражает реальную неизотермичность процесса, протекающего в промышленном реакторе, и является не совсем адекватной.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось создание адекватной математической модели кинетики синтеза БК, которая бы учитывала все известные стадии и реакции катионной сополимеризации ИБ с ИП в метилхлориде и которая бы дала возможность управления молекулярно-массовыми характеристиками получаемого БК.

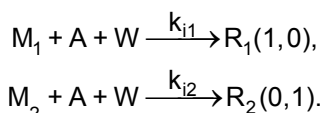
1. Экспериментальная часть

*Разработка математической модели
и обсуждение результатов*

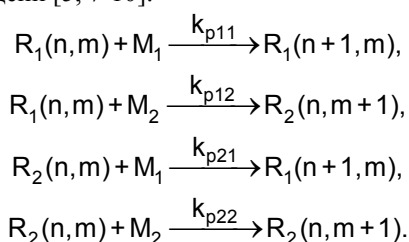
Рассматривались те же исходные компоненты реакционной системы, что и в реальном техноло-

гическом процессе: мономеры – ИБ, ИП; катализатор – трихлорид алюминия; среда – метилхлорид [5]. Изначально, путем обзора научной литературы [5, 7-14] и патентного поиска [15-17], был определен наиболее полный набор протекающих в системе реакций, на основе которого определяли наиболее вероятную кинетическую схему протекания процесса сополимеризации. В кинетическую схему были включены все известные к настоящему времени стадии:

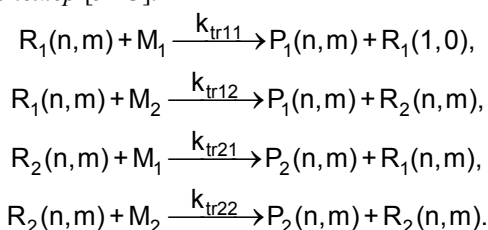
1. Иницирование (с протоногенной добавкой – водой) [5]:



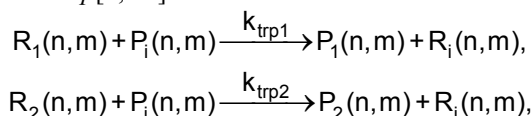
2. Рост цепи [5, 7-10]:



3. Передача цепи на мономер [9-13]:



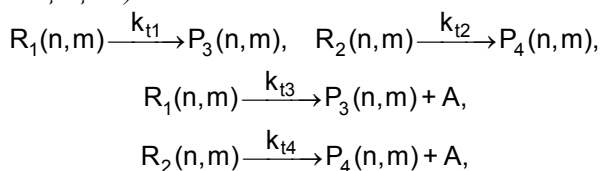
на полимер [5, 18]:



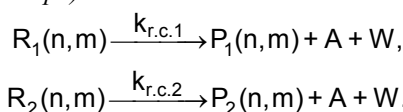
где $i = 1, 2$

4. Обрыв цепи [5, 10, 18]:

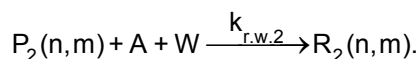
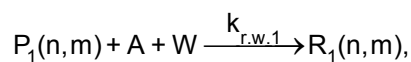
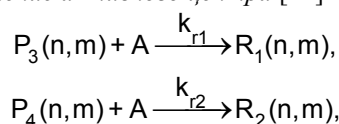
гибель активного центра (нейтрализация заряда на конце цепи):



протонированием противоиона (восстановление катализатора):



восстановление активного центра [12]



Используемые обозначения: A , M_1 , M_2 , W , $R_1(1,0)$, $R_2(1,0)$, $R_1(n,m)$, $R_2(n,m)$, $P_1(n,m)$, $P_2(n,m)$, $P_3(n,m)$, $P_4(n,m)$ – компоненты системы (табл. 1); k_{i1} , k_{i2} , k_{p11} , k_{p12} , k_{p21} , k_{p22} , k_{tr11} , k_{tr12} , k_{tr21} , k_{tr22} , k_{trp1} , k_{trp2} , k_{t1} , k_{t2} , k_{t3} , k_{t4} , $k_{r.c.1}$, $k_{r.c.2}$, k_{r1} , k_{r2} , $k_{r.w.1}$, $k_{r.w.2}$ – константы скоростей реакций иницирования ИБ и ИП, роста цепи, передачи цепи на мономер и полимер, обрыва цепи, протонирования противоиона и восстановления активного центра, соответственно.

Таблица 1 – Компоненты кинетической схемы

A		$R_1(n,m)$	
W		$R_2(n,m)$	
M_1		$P_1(n,m)$	
M_2		$P_2(n,m)$	
$R_1(1,0)$		$P_3(n,m)$	
$R_2(1,0)$		$P_4(n,m)$	

Кинетическая схема была формализована в виде системы дифференциальных уравнений, описывающих мгновенные скорости изменения концентраций компонентов:

$$dc_i / dt = f(c_1, c_2, \dots, c_i, k_1, k_2, \dots, k_j)$$

где dc_i / dt – мгновенная скорость изменения концентрации i -того компонента; c_i – концентрация i -того компонента в момент времени t ; k_j – константа скорости j -й элементарной реакции.

Полученная система уравнений, приводилась к системе уравнений относительно неизвестных моментов молекулярно-массового распределения (ММР) БК с использованием метода производящих функций [19]. Среднечисленная молекулярная масса (M_n), коэффициент полидисперсности

(PD) и среднemasсовая молекулярная масса (M_w) БК связаны с моментами ММР следующими выражениями:

$$M_n = (M_1 \sum \mu_{10} + M_2 \sum \mu_{01}) / \sum \mu_{00},$$

$$M_w = \frac{(M_1^2 \sum \mu_{20} + 2M_1 M_2 \mu_{11} + M_2^2 \sum \mu_{02})}{(M_1 \sum \mu_{10} + M_2 \sum \mu_{01})}, PD = M_w / M_n$$

где $\sum \mu_{00}$, $\sum \mu_{10}$, $\sum \mu_{01}$, $\sum \mu_{20}$, $\sum \mu_{02}$ – суммы всех нулевых, первых и вторых моментов ММР БК (если первая цифра не нуль, то момент относится к топологической структуре с изобутиленовым повторяющимся звеном, если – нуль, то – к топологической структуре с изопреновым повторяющимся звеном); μ_{11} – смешанный момент ММР БК второго порядка; M_1, M_2 – молекулярная масса мономера ($M_1 = 56$ – для изобутилена и $M_2 = 68$ – для изопрена).

Таким образом, нами была составлена наиболее полная кинетическая модель сополимеризации ИБ с ИП в среде метилхлорида, которая учитывает все известные на данный момент стадии синтеза БК. Модель содержала 22 кинетические константы, некоторые из которых (k_{i1} , k_{p11} , k_{p12}) были определены из обзора литературы и патентного поиска [5, 7-17], для определения величин неизвестных констант была решена обратная кинетическая задача.

Решение обратной задачи по идентификации неизвестных кинетических констант

Решение обратной кинетической задачи (ОКЗ) состоит в извлечении из экспериментальных данных максимально возможной информации о кинетических параметрах исследуемого механизма.

Определение неизвестных кинетических констант скоростей реакций процесса сополимеризации ИБ с ИП производилось в шесть этапов по нижеприведенному алгоритму. Необходимо отметить следующее: предполагалось (позднее было доказано математически), что полимеризационная система имеет один тип активных центров.

На первом этапе решения ОКЗ был проведен анализ кинетической схемы процесса синтеза БК.

Согласно литературным данным [5, 18], существует обратная зависимость между температурой и десятичным логарифмом среднemasсовой молекулярной массы полиизобутилена (ПИБ) $\lg(M_w)$. В настоящей работе, в качестве допущения предполагалось (а позднее, в результате решения ОКЗ было доказано), что в кинетике сополимеризации ИБ с ИП решающую роль играют реакции, в которых участвуют молекулы ИБ (ввиду малой концентрации ИП). Исходя из этих соображений, при анализе кинетической схемы сополимеризации ИБ с ИП,

нами использовалась зависимость $\lg(M_w)$ ПИБ от температуры, причем считалось, что ход кривой для БК имеет похожий характер.

С целью определения реакций играющих решающую роль в формировании ММР ПИБ, нами было предложено четыре возможных механизма полимеризации ИБ:

- механизм, включающий реакции инициирования, роста, передачи цепи на мономер и гибели активных центров;
- механизм, включающий, помимо реакций первого механизма, реакции восстановления активных центров на концах «мертвых» цепей;
- механизм, включающий, помимо реакций второго механизма, реакции передачи цепи на полимер;
- механизм, включающий, помимо реакций третьего механизма, реакции гибели растущей цепи с реакциями восстановления катализатора.

При первом механизме в системе присутствует лишь мономолекулярный обрыв цепи, и ММР полимера будет иметь распределение Флори [20]. Если рассмотреть второй механизм, то при однократном восстановлении активного центра снова происходит рост цепи, заканчивающийся обрывом [5]. Получившаяся в итоге макромолекула идентична макромолекуле, образовавшейся однократным объединением (рекомбинацией) двух растущих цепей, то есть образованной бимолекулярным обрывом. Результатом наличия реакций бимолекулярного обрыва является полимер с ММР, имеющим вид распределения Шульца-Флори [20]. При третьем механизме полимеризации ИБ учитывается передача активной цепи на полимер, т.е. происходит разветвление цепи. В случае образования разветвленных цепей ММР полимера является распределением Бизли [20].

Таким образом, среднemasсовые молекулярные массы для трех первых механизмов записывались следующим образом [20]:

$$M_{w1} = \frac{2M_1}{\lambda} \text{ – для распределения Флори,}$$

$$M_{w2} = M_1 \frac{6-4p}{\lambda(2-p)} \text{ – для распределения Шульца-}$$

Флори,

$$M_{w3} = \frac{2M_1}{(1-2\beta)\lambda} \text{ – для распределения Бизли,}$$

где M_{wi} – среднечисленная молекулярная масса при разных механизмах ($i = 1, 2, 3$); M_1 – молекулярная масса ИБ; λ – статистический параметр Френкеля; p – доля цепей, образовавшихся в результате мономолекулярного обрыва; β – доля разветвившихся цепей.

Математически можно доказать, что только при распределении Флори (первый механизм) возможна обратная зависимость $\lg(M_w)$ ПИБ от температуры, откуда следует, что реакции восстановления активных центров на концах «мертвых» цепей,

передачи цепи на полимер, гибели растущей цепи и реакции восстановления катализатора не играют существенной роли при формировании ММР ПИБ.

Известно [5, 18], что значения констант скоростей добавленных в четвертом механизме реакций гибели активных центров с восстановлением катализатора, по сравнению с константами скоростей реакций инициирования новой цепи, на несколько порядков ниже. Кроме того, реакции гибели активных центров очень близки по механизму к реакциям передачи цепи на мономер – медленная гибель активного центра с выделением катиона водородо- и быстрое образование новой цепи [5, 18]. Поэтому реакции невозможно кинетически идентифицировать отдельно друг от друга. В дальнейшем реакции гибели активных центров рассматривались как один из видов передачи на мономер и эти два типа реакций кинетически описывались одной константой – нами была выбрана константа скорости передачи на мономер.

Далее, в рамках первого этапа решения ОКЗ была рассмотрена возможность существования для распределения Флори двух видов активных центров. В этом случае распределение полимера должно быть наложением двух распределений Флори [20]:

$$q_n = \frac{x_1}{x_1 + x_2} q_{n1} + \frac{x_2}{x_1 + x_2} q_{n2} =$$

$$= \frac{x_1}{x_1 + x_2} \lambda_1 \exp(-\lambda_1 M) + \frac{x_2}{x_1 + x_2} \lambda_2 \exp(-\lambda_2 M),$$

где x_1, x_2 – среднечисленные доли активных центров различного типа.

Среднемассовую молекулярную массу можно определить с помощью отношения второго и первого моментов нового распределения, полученного наложением двух распределений Флори по следующему соотношению [20]:

$$M_w = M_1 \frac{\mu_2}{\mu_1} = 2M_1 \frac{\frac{x_1 \lambda_2 + x_2 \lambda_1}{\lambda_1} - \frac{\lambda_2}{x_1 \lambda_2 + x_2 \lambda_1}}{\lambda_1},$$

где λ_1 и λ_2 – статистические параметры Френкеля для разных распределений.

Каждый из параметров x_1, x_2, λ_1 и λ_2 имеет свою зависимость от температуры, в общем случае $\ln(M_w)$ и $1/T$ будут зависеть нелинейно. Линейная зависимость будет наблюдаться только при $x_1 \gg x_2$ или $x_1 \ll x_2$:

$$M_w = 2M_1 \frac{\frac{x_1 \lambda_2}{\lambda_1}}{x_1 \lambda_2} = \frac{2M_1}{\lambda_1}$$

Этот факт говорит в пользу одноцентровой модели кинетики БК.

На *втором этапе* решения ОКЗ была определена температурная зависимость константы скорости реакции передачи цепи на ИБ ($k_{tr1}(T)$).

Известно [5], что зависимость среднемассовой молекулярной массы ПИБ от температуры имеет следующий вид (рис. 1):

$$M_w = e^{\frac{2.3(-2.03 + \frac{1508}{T})}{1}} = 0.0935 e^{\frac{3468.4}{T}}, \quad (1)$$

где T – температура, здесь и далее в К.

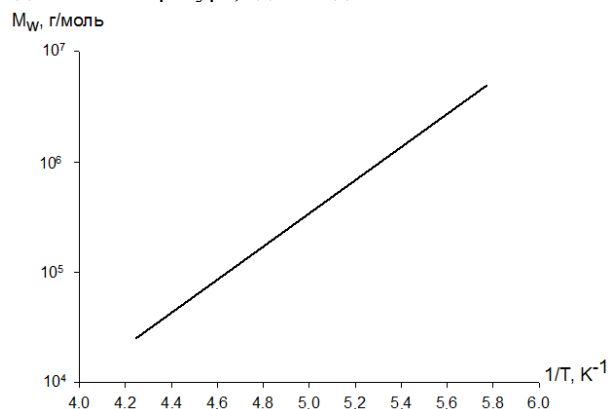


Рис. 1 – Зависимость среднемассовой молекулярной массы ПИБ от температуры [5]. $T = 173$ К; $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.001 % масс.); $[M_1] = 3.03$ моль/л (30 % масс.); $[M_2] = 0.06$ моль/л (1.5 % масс.); $[H_2O]:[AlCl_3] = 1:1$. $[M_1], [M_2], [H_2O], [AlCl_3]$ – концентрации изобутилена, изопрена, воды и трихлорида алюминия, соответственно. Здесь и далее квадратные скобки означают концентрацию

С другой стороны, для распределения Флори можно записать [20]:

$$M_w = \frac{2M_1 k_{p11}}{k_{tr1}}, \quad (2)$$

где M_1 – молекулярная масса ИБ.

После объединения уравнений (1) и (2) было получено выражение для $k_{tr1}(T)$, и определена константа скорости реакции передачи активной цепи на ИБ.

На *третьем этапе* решения ОКЗ были определены температурные зависимости констант скоростей реакций роста цепи, в которых участвовали мономеры ИП ($k_{p21}(T), k_{p22}(T)$).

Для определения $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$ требуется знание конверсионных кривых (по двум мономерам) [5, 14-16]. Однако экспериментальное определение кинетических кривых в процессах получения ПИБ и БК крайне затруднительно вследствие высоких скоростей процессов (полное время реакции составляет 0.1 - 10 с) [5, 7-9, 14-16]. По этой причине в большинстве литературных источников приводятся лишь конечные значения конверсий и молекулярных масс в зависимости от начальных условий (концентрации и соотношения реагентов, температуры). На первый взгляд рациональным выглядит повышение начальной концентрации ИП в системе для снижения общей скорости процесса синтеза БК, так как ИП менее реакционноспособен [5, 18]. Однако в этом случае на процесс полимеризации ИП могут влиять некоторые, свойственные для катионной полимеризации ИП реакции (напри-

мер, циклизация) что добавляет дополнительные неизвестные в задачу [21].

Решение проблемы отсутствия кинетических кривых было найдено в использовании метода, предложенного в работе [22]. Подход заключается в том, что катализатор $AlCl_3$ предварительно смешивают с ИП в эквимольном соотношении, готовя, таким образом, шихту для проведения дальнейшей сополимеризации. В результате проведенных операций образуются активные цепи с концевым и единственным изопреновым звеном с относительно низкой реакционной способностью [5, 18].

Экспериментальная кривая изменения концентрации ИБ во времени приведенная в работе [22] нами была описана уравнением следующего вида:

$$[M_1(t)]_{\text{эксп}} = 5 - 0.0000030977t^2, \text{ моль/л,}$$

где t – время, с; $[M_1(t)]_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенная концентрация ИБ [22].

При начальных условиях, использованных в работе [22], и соблюдая постоянную температуру, было проведено варьирование значений констант реакций роста $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$. Однако таким образом не удалось получить адекватного решения задачи описания экспериментальной кривой ни при каких значениях констант k_{p21} и k_{p22} – погрешность расчетных значений была велика. Тогда нами была выдвинута гипотеза (которая в дальнейшем получила подтверждение), что скорость реакции первого присоединения мономеров к активным центрам, полученным смешением эквимольных объемов катализатора и ИП, ниже скорости присоединения мономеров к уже растущей цепи. Данное явление было объяснено неизотермическим характером процесса полимеризации [23]. Согласно выдвинутой гипотезе, после первого присоединения мономера к активному центру происходит выделение энергии, которая увеличивает температуру вблизи активного центра, формируя так называемый очаг разогрева. Все последующие реакции протекают уже внутри очага, и, как следствие, имеют большую скорость.

Для подтверждения гипотезы была решена задача о возможности существования распространяющегося очага разогрева в процессе реакции. Критическое условие возникновения очага разогрева записывается в следующем виде [23]:

$$\delta > \delta_{\text{кр}}, \quad (3)$$

где δ – число Франк-Каменецкого; $\delta_{\text{кр}}$ – критическое значение числа Франк-Каменецкого, выше которой происходит распространение очага разогрева.

δ определялась по следующему уравнению:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E_{p11}}{RT_m^2} A_{p11} e^{-E_{p11}/RT_m} = 2.18 \cdot 10^{26} e^{-4107/T_m} \left(\frac{r^2}{T_m} \right), \quad (4)$$

где Q – тепловой эффект реакции на единицу объема $(359.5 \frac{\text{кДж}}{\text{л}} [5])$; A_{p11} – предэкспоненциальный множитель температурной зависимости константы

скорости роста, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$; E_{p11} – энергия активации реакции роста, $\text{Дж}/\text{моль}$; T_m – температура очага разогрева; r – радиус очага разогрева, м; λ – коэффициент теплопроводности реакционной среды при $T=183 \text{ К}$ ($\lambda = 0.146303 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [24, 25]).

$\delta_{\text{кр}}$ в уравнении (3) определялся по следующему уравнению:

$$\delta_{\text{кр}} = 12.1 (\ln \theta_m)^{0.6} = 12.1 \left(\ln \left(\frac{4107}{T_m^2} (T_m - 183) \right) \right)^{0.6}, \quad (5)$$

где θ_m – число Зельдовича.

$$\theta_m = \frac{E_{p11}}{RT_m^2} (T_m - T_0) = \frac{4107}{T_m^2} (T_m - 183)$$

где T_0 – температура окружающей массы вещества.

В уравнениях (4) и (5) неизвестными параметрами являются r и T_m . С целью проверки выполнения условия (4), нами было проварьированы неизвестные параметры в (4) и (5) в следующих пределах:

$$10^{-9} \text{ м} < r < 1 \text{ м}, \quad 183 \text{ К} < T_m < 270 \text{ К}.$$

Результатом вычислительного эксперимента стали значения: $\delta_{\text{min}} = 1.16 \cdot 10^{12}$, $\delta_{\text{кр}}^{\text{max}} \approx 15$. Это означает, в системе существует распространяющийся при реакции очаг разогрева, причем очаг не рассасывается и имеет температуру, повышенную относительно температуры окружающей среды [23].

В продолжение второго этапа решения ОКЗ была установлена температура вблизи одиночного движущегося (относительно неподвижной макромолекулы) активного центра. Для достижения цели было решено упрощенное уравнение сохранения энергии для сплошной среды и получено следующее уравнение изменения температуры:

$$\Delta T = \frac{k_{p11} [M_1] \Delta H}{\lambda N_A} \frac{r \Delta r}{\Delta V}, \quad (6)$$

где ΔV – объем зоны тепловыделения, м^3 ; λ – коэффициент теплопроводности реакционной среды при $T = 183 \text{ К}$ ($\lambda = 0.146303 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [24, 25]);

$\frac{r \Delta r}{\Delta V}$ – множитель, отражающий некий масштаб

длины, на котором происходит тепловыделение.

Значение ΔT не удалось определить решением ОКЗ, так как множитель $\frac{r \Delta r}{\Delta V}$ нельзя опреде-

лить аналитически. Было принято решение принимать ΔT как еще одну неизвестную.

Для определения $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$, была разработана упрощенная (рассматривались только нулевые и первые моменты ММР; реакции, не влияющие на конверсии мономеров, не учитывались) и модифицированная (учитывался подогрев вблизи активных центров, ΔT задавалась как неиз-

вестная модели) модель кинетики синтеза БК. Температурные зависимости $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$ задавались в виде арениусовских зависимостей:

$$k_{p21} = A_{p22} e^{\frac{E_{p22}}{R(183+\Delta T)}}, k_{p22} = 0.4 \cdot A_{p22} e^{\frac{E_{p22}}{R(183+\Delta T)}}. \quad (7)$$

В процессе решения ОКЗ для каждого сочетания параметров E_{p22} , A_{p22} и ΔT решалась прямая кинетическая задача по упрощенной модели и определялись модельные значения $[M_1(t)]$. В дальнейшем, минимизируя функционал ошибки между экспериментально определенными ($[M_1(t)]_{\text{эксп}}$) и модельными значениями ($[M_1(t)]$), были найдены оптимальные значения E_{p22} , A_{p22} и ΔT , подставляя которые в уравнения (7) были найдены $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$. Экспериментальные и рассчитанные по модели значения концентрации ИБ во времени можно увидеть на рис. 2. Как видно, подстановка рассчитанных значений $k_{p21}(T)$ и $k_{p22}(T)$ дает хорошее наложение результатов.

На четвертом этапе решения ОКЗ, по экспериментальным зависимостям среднечисленной молекулярной массы БК (M_n) от начального соотношения концентраций ИБ и ИП ($[M_1]/[M_2]$) при постоянной температуре $T = 173$ К, были определены следующие константы скоростей: k_{tr12} , k_{tr21} , k_{tr22} , k_{t1} , k_{t2} .

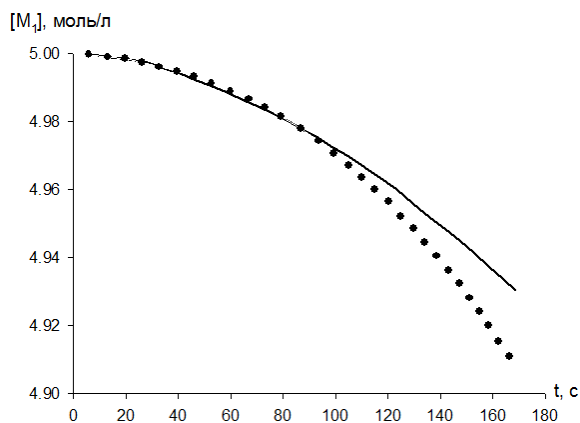


Рис. 2 - Экспериментальные [5] и рассчитанные по модели значения концентрации ИБ во времени. $T = 183$ К; $[AlCl_3] = 1.07 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.001 % масс.); $[M_1] = 4.93$ моль/л (30 % масс.); $[M_2] = 0.014$ моль/л (2.3 % масс. на изобутилен); $[H_2O]: [AlCl_3] = 1:1$

Экспериментальная зависимость M_n от $[M_1]/[M_2]$, приведенная в работе [5], нами была аппроксимирована уравнением:

$$M_n^{\text{эксп}} = 10^4 (10.174 - 59.994[M_2] + 124.73[M_2]^2).$$

С целью определения значений неизвестных констант скоростей предварительно была выведена уравнение для расчета M_n . Для этого использовался математический аппарат теории цепей Маркова [26]. Предполагая, что у полимерной цепи можно выделить три состояния (1 – изобутиленовое звено, 2 – изопреновое звено, 3 – отсутствие звена, которое появляется в результате реакций обрыва), для распределения Флори было получено следующее выражение:

$$M_n = \frac{m}{\lambda} = m \frac{p_{21} + p_{12}}{p_{13}p_{21} + p_{23}p_{12}}, \quad (8)$$

где p_{ij} – вероятности (пропорциональны скоростям соответствующих реакций [26]) переходов между состояниями, $i, j = 1, 2, 3$; m – среднечисленная масса звена сополимера:

$$m = \frac{p_{21}}{p_{21} + p_{12}} M_1 + \frac{p_{12}}{p_{21} + p_{12}} M_2,$$

где M_1 , M_2 – масса изобутиленового и изопренового звеньев соответственно.

После подстановки в (8) вместо p_{ij} выражения, записанные через константы скоростей соответствующих реакций, было определено, что управляющими параметрами M_n являются константы скоростей k_{tr22} , k_{t1} и соотношение констант следующего вида:

$$(k_{p12}k_{tr21} + k_{p21}k_{tr12} + \frac{k_{p12}k_{t2}}{[M_1]}).$$

Далее, минимизируя функционал ошибки между экспериментально определенными и модельными значениями M_n , были найдены значение констант k_{tr22} , k_{t1} , k_{tr21} при $T = 173$ К.

Экспериментальные и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от концентрации ИП можно увидеть на рис. 3. Как видно, подстановка рассчитанных значений k_{tr22} , k_{t1} и k_{tr21} дает хорошее наложение результатов.

На пятом этапе решения ОКЗ производилось определение температурной зависимости константы k_{tr21} по экспериментальной зависимости $M_n(T)$ при фиксированном $[M_2]/[M_1] = 0.04$ [5]. Экспериментальная зависимость нами была аппроксимирована кривой следующего вида:

$$M_n = 7.6875T^2 - 3884.2 \cdot T + 491600.$$

Константа скорости реакции передачи активного центра на ИБ задавалась в виде арениусовской зависимости следующего вида:

$$k_{tr21} = A_{tr21} e^{\frac{E_{tr21}}{RT}}. \quad (9)$$

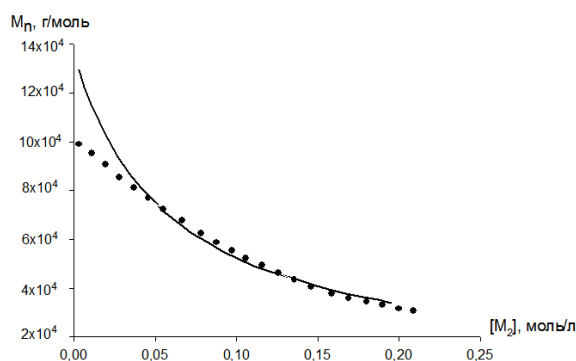


Рис. 3. Экспериментальные [5] и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от концентрации ИП. $T = 173$ К; $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.001 % масс.); $[M_1] = 3.03$ моль/л (30 % масс.); $[M_2] = 0.06$ моль/л (1.5 % масс.); $[H_2O]: [AlCl_3] = 1:1$

На четвертом этапе решения ОКЗ нами было определено значение k_{tr21} при одной температуре (173 К). Подставляя расчетное значение при этой температуре в уравнение (9) можно получить соотношение, связывающее A_{tr21} с k_{tr21} , и, таким образом, уменьшить количество неизвестных до одного. Далее, варьированием E_{tr21} минимизировался функционал следующего вида:

$$Z(E_{tr21}) = \sum_i (M_n^{эксп}(T_i) - M_n(T_i))^2,$$

и было определено оптимальное значение E_{tr21} . Подставляя оптимальное значение E_{tr21} (9) выражалась температурную зависимость $k_{tr21}(T)$.

Экспериментальные и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от температуры можно увидеть на рис. 4. Как видно из рисунка, подстановка температурной зависимости $k_{tr21}(T)$ дает хорошее наложение результатов.

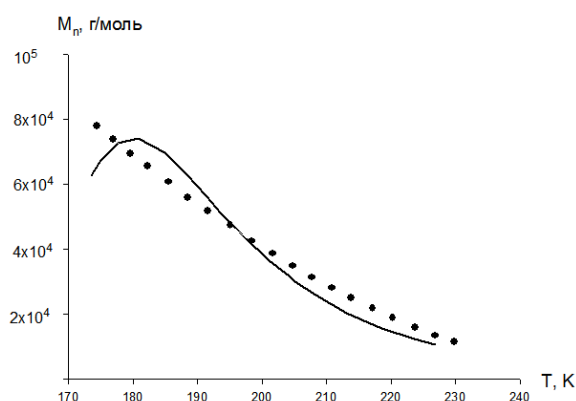


Рис. 4 - Экспериментальные [5] и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от температуры. $T = 173$ К; $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.001 % масс.); $[M_1] = 3.03$ моль/л (30 % масс.); $[M_2] = 0.06$ моль/л (1.5 % масс.); $[H_2O]: [AlCl_3] = 1:1$

Таким образом, в результате решения ОКЗ были определены температурные зависимости следующих констант скоростей реакций: $k_{i1}(T), k_{p11}(T), k_{p12}(T), k_{p21}(T), k_{p22}(T), k_{tr11}(T), k_{tr21}(T), k_{t1}(T)$.

2. Адекватность модели

Адекватность модели проверялась сравнением модельных (с учетом сокращений в кинетической схеме и подстановкой всех рассчитанных констант скоростей реакций) и экспериментальных зависимостей (рис. 5) $M_n(T)$ из работы [5] при фиксированном $[M_2]/[M_1] = 0.018$. Средняя относительная ошибка расчета по модели составила 8 %.

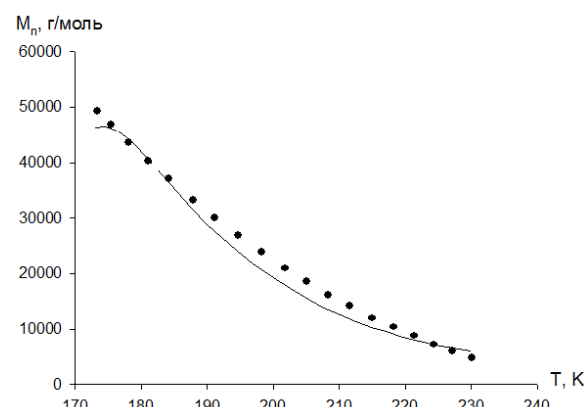


Рис. 5 - Экспериментальная [5] и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от температуры при фиксированном $[M_2]/[M_1] = 0.018$. $T = 183$ К; $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.001 % масс.); $[M_1] = 3.03$ моль/л (30 % масс.); $[M_2] = 0.06$ моль/л (1.5 % масс.); $[H_2O]: [AlCl_3] = 1:1$

Заключение

Таким образом, в работе была создана адекватная математическая модель кинетики получения ПИБ и БК. Была решена ОКЗ, в ходе которой были определены температурные зависимости 8 неизвестных констант скоростей реакций. Проведением численного эксперимента подтверждена адекватность модели. Путем математических рассуждений доказано, что кинетика синтеза БК может описываться с помощью одноцентровой модели. Предполагается, что созданная математическая модель послужит основанием для экспертной системы, работающей в режиме «советник» для управления процессом синтеза БК.

Литература

1. Кафаров В.В. Математическая модель процесса суспензионной сополимеризации / Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1976. – Т. 19, №9. – С. 1423-1428.
2. Кучанов С.И. Математическое моделирование сополимеризации / Математическое моделирование. – 1991. – Т.5, №5. – С. 110-12.

3. Мягченков В.А. Проблемы кинетики и топологии гетерофазной сополимеризации. – 1973. – Т. 42, №5. – С. 827-853.
4. Ибрагимли Д.Ш. Идентификация процесса полимеризации при разработке АСУ ТП производства бутылкачука / Известия вузов. Нефть и газ. – 1985. – №7. – С. 86-90.
5. Сангалов Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
6. Аминова Г.А. Математическое моделирование процесса синтеза бутылкачука // Вестник Казанского национально исследовательского технологического университета. – 2012. – Т. 21, №7. – С. 103-106.
7. Yasuyuki Tanaka // Progress in Polymer Science. 1989. V. 14. Iss. 3. P. 339-371.
8. Sven K.-H. // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 2003. Vol. C43. Iss. 4. P. 581-628.
9. Fengfu Li // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. Vol. A31. Iss. 2. P. 273-282.
10. Gyor M. // Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry. 1984. Vol. A21. Iss. 10. P. 1323-1338.
11. Orlinikov A. V. // Russian Chemical Bulletin. 1996, Vol. 45, Iss. 5, P. 1124-1127.
12. Berlin Al. Al. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1991. Vol. 30, Iss. 2-3, P. 253-297.
13. Kennedy J. P. // Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry. 1982. Vol. A18. Iss. 1. P. 129-152.
14. Sigwalt P. // Progress in Polymer Science. 2006. Vol. 31, Iss. 1, P. 44-120.
15. Пат. 192498 Российская Федерация, С 08 F 25/01 Способ получения бутылкачука / С.И. Салых-заде, Н.Т. Султанов и др. – заявл. 19.07.1965; опубл. 10.11.1967.
16. Пат. 480725 Российская Федерация, С 08 F 3/14 Способ получения полиизобутилена/ Ю.А. Сангалов, Н.В. Газеева и др. – заявл. 08.01.1974; опубл. 02.05.1976.
17. Пат. 579769 Российская Федерация, 6 С 08 F 210/12, 2/38 Способ получения полимеров или сополимеров изобутилена / Н.А. Коноваленко, В.С. Бырихин и др. – заявл. 28.05.1976; опубл. 27.01.1995.
18. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация. Пер. с англ. под ред. П. Плеша. Москва: Мир, 1966. 584 с.
19. Biesenberger, J.A. // Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983. P. 744.
20. Усманов Т.С. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. Москва: Химия, 2004. 252 с.
21. Puskas J.E. // Journal of Macromolecular Science: Part A. 1991, Vol. A28. Iss. 1. P. 65-80.
22. Маркина Е.А. Синтез бутылкачука с использованием модифицированной каталитической системы на основе хлористого алюминия: автореф. дис. канд. хим. наук: 18.03.2010, 21.04.2010 / Маркина. – Казань, 2010. С.19.
23. Мержанов А.Г. Неизотермические явления и процессы. Черноголовка: «Исман», 2006. 56 с.
24. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л: «Химия», 1987. 576 с.
25. Справочник химика (в 7 томах), 2-е издание – М: «Химия», 1968.
26. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. Москва: «Химия», 1978. 368 с.

© **Н. В. Улитин** – д.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, n.v.ulitin@mail.ru; **К. А. Терещенко** – асп. той же кафедры, nucleurmind@yandex.ru; **Р. Р. Набиев** – асп. той же кафедры, nabievrafit@mail.ru; **Т. Р. Дебердеев** – д-р техн. наук, доц. той же кафедры; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Э. Р. Гиззатова** – к.ф.-м.н., доц. каф. физической химии и химической экологии БашГУ; **С. И. Спивак** – д.ф.-м.н., зав. каф. математического моделирования БашГУ.