

Г. В. Мануйко, Г. А. Аминова, И. Г. Ахметов,
В. В. Бронская

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ: ВЛИЯНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА

Ключевые слова: полимеризация диенов, активные центры полимеризации, полицентровость каталитической системы.

*Для процесса полимеризации бутадиена в гексане на каталитической системе неodecanoат неодима / ДИБАГ / гексахлор-*n*-ксилол, модифицированной метилалюмоксаном, построены функции распределения центров полимеризации по кинетической активности. Установлено, что каталитическая система неоднородна, содержит не менее четырех типов центров полимеризации, продуктивность которых зависит от отношения Cl/Nd.*

Keywords: polymerization of dienes, active sites of polymerization, multi-site catalyst systems.

*For the polymerization of butadiene in hexane on the catalyst system of neodymium neodecanoate / DIBAH / hexachloro-*p*-xylene, modified by methylaluminoxane, determined distributions of polymerization sites as function of their kinetic activity. Found that the catalyst system contains at least four types of polymerization sites, productivity of which depends on the ratio Cl / Nd.*

Исследование процессов полимеризации бутадиена под действием новых модифицированных каталитических систем на основе неодима остается актуальной задачей, так как существующие технологии производства полибутадиена не в полной мере обеспечивают получение каучука с требуемыми характеристиками.

Неодимовые каталитические системы типа Циглера-Натта формируют полимеры, молекулярно-массовые распределения (ММР) которых не описываются существующими модельными функциями, что связано с кинетической неоднородностью этих катализаторов. Под кинетической неоднородностью каталитической системы понимают сосуществование различных типов активных центров (АЦ), формирующих фракции полимера с разными молекулярными характеристиками (в том числе с разными средними молекулярными массами). В этом случае ММР конечного полимера является суперпозицией ММР произведенных набором отдельных типов АЦ. При моделировании процесса синтеза полимеров на полицентровых катализаторах важны характеристики различных типов АЦ.

Известно, что одним из факторов, влияющих на активность трехкомпонентных каталитических систем, является концентрация галогенидирующего агента в катализаторе [1]. Поэтому проводятся исследования по подбору мольного соотношения Cl/Nd, обеспечивающего высокие скорость и селективность процесса полимеризации бутадиена.

В данной статье рассматривается процесс ионно-координационной полимеризации бутадиена в гексане в присутствии каталитической системы неodecanoат неодима/диизобутилалюминийгидрид/гексахлор-*n*-ксилол, модифицированной метилалюмоксаном (МАО), изучается кинетическая неоднородность каталитической системы при соотношениях Cl/Nd=1.4÷2.4, МАО/Nd=5 (мол.) и малых конверсиях бутадиена.

Выход полибутадиена определялся гравиметрически, молекулярные массы (ММ) и ММР определялись методом гелипроникающей хроматографии. Коэффициент полидисперсности образцов по-

лимера, синтезированных при температуре 50°C и указанных соотношениях Cl/Nd и МАО/Nd, изменялся в пределах от 3.5 до 5, что связывают в первую очередь с присутствием в реакционной системе нескольких типов АЦ с разной реакционной способностью (начальная концентрация бутадиена в гексане $M_0=1.4$ моль/л, концентрация катализатора $I_0=1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на Nd), ДИБАГ/Nd=20 (мол.)) [2]. О существовании кинетически неоднородных АЦ свидетельствуют также экспериментальные ММР полибутадиена [2].

Кинетическую неоднородность каталитической системы изучают путем решения обратной задачи формирования ММР [3,4]. Разложение ММР полимера, синтезированного на полицентровом катализаторе, на составляющие распределения Флори является первым шагом при моделировании процесса полимеризации и позволяет определить долю полимера, произведенного каждым типом АЦ. Распределение Флори является однопараметрическим, поэтому каждый тип АЦ характеризуется значением единственного параметра $v_i=v_{p,i}/(v_{p,i}+v_{t,i})$ и весовой долей ψ_i полимера, синтезированного этим типом АЦ (здесь $v_{p,i}$, $v_{t,i}$ – скорости роста и передачи (обрыва) цепей на *i*-м типе АЦ). При разложении ММР на функции Флори предполагается, что процесс полимеризации контролируется химической кинетикой.

В рассматриваемом процессе полимеризации протекают как минимум три элементарные реакции: рост цепи, передачи цепи на мономер и алюминийорганическое соединение (АОС), характеризующиеся константами скоростей k_p , k_{tm} и k_{ta} [2]. Возможны и другие механизмы, ограничивающие растущую цепь (в том числе передача цепи на полимер, которая не изменяет среднечисленной ММ полимера). Наблюдаемое снижение приведенной скорости процесса полимеризации возможно за счет реакции дезактивации или взаимопревращения АЦ [5]. Адекватность предполагаемой кинетической схемы можно проверить моделированием процесса полимеризации.

Для рассматриваемой кинетической схемы процесса полимеризации ММР полимера, синтезированного на АЦ одного типа в аппарате смешения при установившемся режиме, описывается распределением Флори $f_w^F(l, v)$ [6]:

$$f_w(l) = f_w^F(l, v) = (1-v)^2 l v^{l-1}, \quad (1)$$

$$v = v_p / (v_p + v_t) = k_p M / (k_p M + k_{tm} M + k_{ta} A),$$

где $f_w(l)$ – весовая (массовая) функция распределения цепей по степени полимеризации (длине цепи) l ; v – комплекс кинетических параметров процесса полимеризации; M , A – концентрация мономера и АОС. Формула (1) применима и для периодического режима при малых конверсиях мономера, когда можно пренебречь изменением скоростей элементарных реакций из-за изменения концентраций компонентов полимеризующейся системы [4,6].

Если в каталитической системе имеется N_c типов АЦ, полное ММР полимера представляет собой суперпозицию распределений Флори, производимых на каждом типе АЦ:

$$f_w(l) = \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i f_w^F(l, v_i) = \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i (1-v_i)^2 l v_i^{l-1},$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} \psi_i = 1, \quad (2)$$

где ψ_i – весовая доля полимера, произведенного i -м типом АЦ, v_i – параметр, характеризующий i -й тип АЦ. В этом случае процедура разложения ММР на набор функций Флори сводится к минимизации функционала:

$$F[\bar{Z}] = \sum_{l=1}^{N_l} \left[f_w(l) - \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i f_w^F(l, v_i) \right]^2,$$

$$\bar{Z} = \{v_1, v_2, \dots, v_{N_c}, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N_c}\},$$

где N_l – максимальная степень полимеризации (длины) цепей.

При непрерывном (или квазинепрерывном) распределении АЦ в полицентровой каталитической системе ММР синтезируемого полимера задается формулой:

$$f_w(l) = \int_0^1 \psi(v) f_w^F(l, v) dv = \int_0^1 \psi(v) (1-v)^2 l v^{l-1} dv,$$

$$\int_0^1 \psi(v) dv = 1, \quad (3)$$

где $\psi(v)$ – весовая доля полимера, произведенного АЦ с параметром v .

Если ММР полимера $f_w(l)$ известно, уравнение (3) используется для определения распределения АЦ $\psi(v)$. Уравнение (3) относится к классу линейных интегральных уравнений Фредгольма I рода:

$$f_w(l) = \int_0^1 \psi(v) K(l, v) dv, \quad (4)$$

где $K(l, v) = (1-v)^2 l v^{l-1}$ – ядро интегрального преобразования, эта функция отражает кинетический механизм процесса полимеризации; $\psi(v)$ – искомая функция распределения АЦ по кинетической активности.

Введем переменные $y = \lg l$ и $s = \lg(1-v)$, из условия нормировки дифференциальных функций распределения следует [6]:

$$f_w(l) dl = f_w(y) dy$$

$$f_w(l) = f_w(y) dy / dl = f_w(y) 10^{-y} / \ln 10;$$

$$\psi(v) = -\psi(s) ds / dv =$$

$$= \psi(s) / ((1-v) \ln 10) = \psi(s) / (10^s \ln 10),$$

поэтому уравнение (4) преобразуется следующим образом:

$$\frac{f_w(y)}{10^y \ln 10} =$$

$$= \int_0^{-\infty} \frac{\psi(s)}{10^s \ln 10} 10^{2s} 10^y (1-10^s)^{10^y-1} (-10^s) \ln 10 ds$$

$$f_w(y) = \int_{-\infty}^0 \psi(s) 10^{2(s+y)} (1-10^s)^{10^y-1} \ln 10 ds,$$

$$\text{или } f_w(y) = \int_{-\infty}^0 \psi(s) K(y, s) ds, \quad (4')$$

$$\text{где } K(y, s) = \ln 10 \cdot 10^{2(y+s)} (1-10^s)^{(10^y-1)}.$$

Экспериментальная функция распределения $f_{w,\delta}(y)$ обычно определена с некоторой погрешностью δ :

$$\int_c^d [f_{w,\delta}(y) - f_w(y)]^2 dy \leq \delta^2, \quad c = \lg l_n, \quad d = \lg l_k,$$

для $f_{w,\delta}(y)$ и решается интегральное уравнение Фредгольма I рода:

$$f_{w,\delta}(y) = \int_a^b \psi(s) K(y, s) ds, \quad (5)$$

$$y \in [c, d], \quad s \in [a, b] \subset (-\infty, 0].$$

Из физического смысла задачи известно, что $\psi(s)$ – неотрицательная, гладкая функция, проходит через максимум; площадь между кривой $\psi(s)$ и осью абсцисс равна 1.

Для построения приближенного решения уравнения (5) рассматривается функционал Тихонова А.Н. [7]:

$$\Phi_\alpha[\psi] = \int_c^d \left[\int_a^b \psi(s) K(y, s) ds - f_{w,\delta}(y) \right]^2 dy +$$

$$+ \alpha \int_a^b [\psi^2(s) + (d\psi/ds)^2] ds, \quad (6)$$

где α – числовой параметр регуляризации ($\alpha > 0$). В качестве приближенного решения используется регуляризованное решение $\psi_\alpha(s)$, на котором достигается минимум сглаживающего функционала $\Phi_\alpha[\psi]$.

Из условия минимума функционала $\Phi_\alpha[\psi]$ следует уравнение Эйлера:

$$\int_a^b \psi(t) B(s, t) dt + \alpha [\psi(s) - \psi''(s)] = G(s), \quad (7)$$

$$\text{где } B(s, t) = \int_c^d K(y, s) K(y, t) dy,$$

$$G(s) = \int_c^d K(y, s) f_{w,\delta}(y) dy,$$

которое позволяет определить $\psi_\alpha(s)$. При выборе параметра регуляризации α используют информа-

цию о значении погрешностей исходных данных. При оптимальном выборе параметра α решение уравнения (7) устойчиво к малым флуктуациям экспериментального ММР полимера.

Для построения конечно-разностной аппроксимации уравнения (7) на отрезке $[a, b]$ выбрана сетка $\{s_j\}_{j=1}^{ns}$ с шагом h_s , введены обозначения:

$$\bar{\psi} = \{\psi_j\} = \{\psi(s_j)\}, \quad \bar{g} = \{g_j\} = \left\{ \int_c^d K(y, s_j) f_{w, \delta}(y) dy \right\},$$

$$B = \{b_{ij}\} = \left\{ h_s \int_c^d K(y, s_i) K(y, t_j) dy \right\}, \quad i, j = \overline{1, ns}; \quad (8)$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 + 1/h_s^2 & -1/h_s^2 & 0 \dots 0 & 0 \\ -1/h_s^2 & 1 + 2/h_s^2 & -1/h_s^2 \dots 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 \dots -1/h_s^2 & 1 + 1/h_s^2 \end{pmatrix} -$$

квадратная матрица порядка ns .

Полученная система уравнений

$$B^\alpha \bar{\psi} = B\bar{\psi} + \alpha C\bar{\psi} = \bar{g} \quad (9)$$

решена в среде пакета Mathematica с использованием функции $\text{LinearSolve}[B^\alpha, g]$, которая определяет вектор $\bar{\psi}$ как решение матричного уравнения $B^\alpha \bar{\psi} = \bar{g}$.

В точке экстремума преобразованной функции Флори $f_w^F(y, s)$ выполняется соотношение:

$$\partial f_w^F / \partial y = (\ln 10)^2 10^{2(y+s)} (1 - 10^s)^{10^y - 1} \times$$

$$\times (2 + 10^y \ln(1 - 10^s)) = 0, \Rightarrow$$

$$y = \lg 2 - \lg(\ln(1 - 10^s)^{-1}), \quad (10)$$

так как $s < 0$, следовательно, $0 < 10^s < 1$ и $y \approx \lg 2 - s$. Соотношение (10) позволяет распределение АЦ $\psi(s)$ представлять в виде $\psi_m(y)$ на одном графике с кривой ММР полимера. Если экспериментальные гель-хроматограммы представлены в виде $dW/d(\lg M)$, где $W(M)$ – весовая доля цепей полимера с ММ от 0 до M , то в формулах (7)-(10) $y = \lg M$ ($M = m_b l$, здесь m_b – молекулярная масса мономерного звена, в этом случае $c = \lg M_n$, $d = \lg M_k$).

Для проверки алгоритма расчета и программы, составленной в среде пакета Mathematica, была решена модельная задача. Для заданного распределения:

$$\psi_m(y) = 0.4 / (\sigma_1 \sqrt{2\pi}) \exp[-(y - 5)^2 / (2\sigma_1^2)] +$$

$$+ 0.6 / (\sigma_2 \sqrt{2\pi}) \exp[-(y - 5.7)^2 / (2\sigma_2^2)] \quad (11)$$

где $\sigma_1 = 0.2$, $\sigma_2 = 0.3$, а также заданных значений $c = \lg M_n = 3.5$, $d = \lg M_k = 7$, $a = \lg M_k$, $b = \lg 2 - \lg M_n$, используя соотношение (10), определили $\psi(s)$; затем по формуле (5) вычислили $f_w(y)$ (рис.1).

Далее с помощью численного решения уравнения Эйлера и выбора параметра регуляризации α по формулам (8)-(10), (5) рассчитали $\psi_r(s)$, $\psi_{m,r}(y)$, $f_{w,r}(y)$ (рис.2). Для сравнения функций $f_w(y)$ и $f_{w,r}(y)$ вычислялась невязка

$$\rho = \left(\int_c^d (f_w(y) - f_{w,r}(y))^2 dy \right)^{1/2}. \quad (12)$$

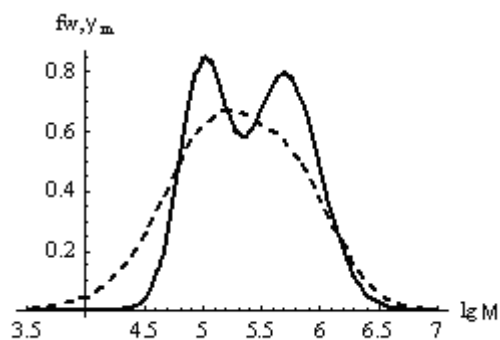


Рис. 1 - Результаты модельного расчета: функция $\psi_m(y)$ – сплошная линия, функция $f_w(y)$ – пунктир

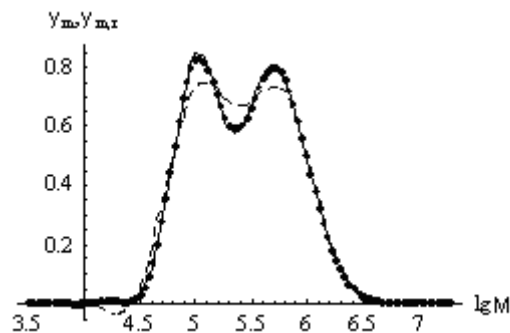


Рис. 2 - Результаты модельного расчета: заданная функция $\psi_m(y)$ – сплошная линия; приближенное решение $\psi_{m,r}(y)$: при $\alpha = 10^{-6}$ – точки ($ns = 100$, $\rho = 0.0003$), при $\alpha = 10^{-4}$ – пунктир ($ns = 100$, $\rho = 0.0052$)

Интересно, что при существенном отклонении $\psi_{m,r}(y)$ от заданной функции $\psi_m(y)$ при $\alpha = 10^{-4}$ и небольших осцилляциях вблизи границ, рассчитанные по формуле (5) с использованием $\psi_r(s)$ и $\psi(s)$, функции $f_{w,r}(y)$ и $f_w(y)$ практически совпадают и невязка мала ($\rho = 0.0052$).

Программа, реализующая метод регуляризации для решения интегрального уравнения Фредгольма I рода путем перехода к системе уравнений, аппроксимирующей уравнение Эйлера для сглаживающего функционала, использована при построении кривых распределения центров полимеризации по кинетической активности для рассматриваемой каталитической системы на основе неодима, модифицированной MAO, при соотношениях $Cl/Nd = 1.4 \div 2.4$, $MAO/Nd = 5$ (мол.) и малых конверсиях бутадиена.

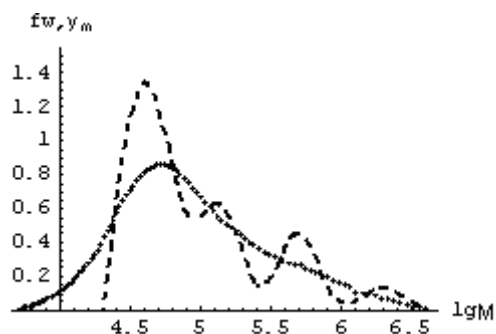


Рис. 3 - Экспериментальная функция $f_w(\lg M)$ – точки ($Cl/Nd=1.4$, конверсия мономера $x=0.099$), расчетная функция $\psi_m(\lg M)$ – пунктир ($ns=100$, $\alpha=2.5 \cdot 10^{-7}$, $\rho=0.0054$)

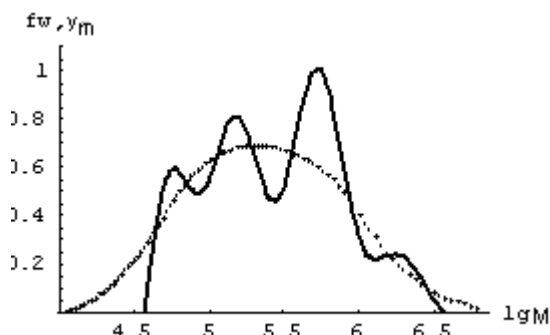


Рис. 4 - Экспериментальная функция $f_w(\lg M)$ – точки ($Cl/Nd=2.4$, конверсия мономера $x=0.07$), расчетная функция $\psi_m(\lg M)$ – сплошная линия ($ns=100$, $\alpha=2.5 \cdot 10^{-7}$, $\rho=0.0034$)

Представленные на рисунках 3,4 функции распределения АЦ имеют 4 максимума, соответствующие четырем типам центров полимеризации, возможно различающихся по химической структуре. Если функция $\psi_m(y) \equiv \psi_m(\lg M)$ имеет хорошо разделенные локальные максимумы, то абсциссы локальных максимумов $y_{0,i}$ равны $\lg(2M_{n,i})$, $i = \overline{1, Nc}$, так как для распределения Флори среднечисленная молекулярная масса M_n совпадает с наиболее вероятным значением молекулярной массы. Выделенные типы АЦ производят полимерные цепи со следующими значениями среднечисленных молекулярных масс ($M_{n,i}$): I – $M_{n,1} \sim 10^{4.7-\lg 2}$, II – $M_{n,2} \sim 10^{5.1-\lg 2}$, III – $M_{n,3} \sim 10^{5.7-\lg 2}$, IV – $M_{n,4} \sim 10^{6.3-\lg 2}$.

Аппроксимация ММР полимера суперпозицией функций Флори, для которых определены параметры $v_i = 1 - 10^{s_{0,i}} = \exp(-2 \cdot 10^{-y_{0,i}})$, позволяет вычислить доли полимеров, синтезированных на каждом типе АЦ:

$$f_{w,r}(y) = \sum_{i=1}^{Nc} p_i f_w^F(y, s_{0,i}) = \\ = \ln 10 \cdot 10^{2y} \sum_{i=1}^{Nc} p_i 10^{2s_{0,i}} (1 - 10^{s_{0,i}})^{10^y - 1},$$

где p_i – искомые весовые коэффициенты ($\sum_{i=1}^{Nc} p_i = 1$), определяемые из условия минимума функционала:

$$G[\bar{z}] = \sum_{j=1}^{ns} [f_w(y_j) - f_{w,r}(y_j)]^2,$$

здесь $\bar{z} = \{p_1, p_2, \dots, p_{Nc}\}$, $s_{0,i} = \lg(1 - e^{-2 \cdot 10^{-y_{0,i}}})$, $i = \overline{1, Nc}$. Для поиска минимума функционала использовалась функция NMinimize[{G, cons}, z] пакета Mathematica, здесь cons – ограничения вида $p_i - hp < p_i < p_i + hp$.

Примененная в данной работе методика определения весовых долей полимера p_i , $i = \overline{1, Nc}$, отличается от изложенной в [4], которая основана на аппроксимации преобразованной функции $\psi(s)$ суперпозицией гауссовских распределений, требующей определения удвоенного числа неизвестных: кроме p_i , еще и дисперсий σ_i , $i = \overline{1, Nc}$.

Расчеты показали, что продуктивности выделенных типов центров полимеризации различаются между собой и меняются при изменении отношения Cl/Nd (табл.1).

Таблица 1 - Доли полибутадиена, синтезированного на выделенных типах АЦ каталитической системы НН/ДИБАГ/ГХПК/МАО, условия полимеризации: $T=50^\circ\text{C}$, $M_0=1.4$ моль/л, $I_0=1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $MAO/Nd=5$, $ДИБАГ/Nd=20$ (мол.)

Cl/Nd (мол.)	x	I	II	III	IV
1.4	0.099	0.460	0.360	0.151	0.029
2.4	0.07	0.110	0.371	0.407	0.112

Идентификация четырех типов АЦ при малых конверсиях мономера свидетельствует об изначальной неоднородности рассматриваемой неодимовой каталитической системы, модифицированной МАО, что наблюдалось при полимеризации диенов и на других лантанидсодержащих каталитических системах [3,4]. Из рисунков 3,4 и таблицы 1 следует, что при увеличении отношения Cl/Nd от 1.4 до 2.4 в рассматриваемой каталитической системе набор выделенных типов АЦ не изменяется, но увеличивается доля АЦ, производящих полимерные фракции с большими среднечисленными ММ.

Литература

1. Ю.Б. Монаков, Г.А. Толстиков, *Каталитическая полимеризация 1,3-диенов*. Наука, Москва, 1990. 211с.
2. И.Г. Ахметов. Автореф. дисс. докт. хим. наук, Казанский нац. исслед. технол. ун-т, Казань, 2013. 46 с.
3. Н.Н. Сигаева, Т.С. Усманов, Е.А. Широкова, В.П. Будтов, С.И. Спивак, Ю.Б. Монаков, *Докл.АН*, **365**, 221-224 (1999).

4. Т.С. Усманов, С.И. Спивак, С.М. Усманов, *Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений*. Химия, Москва, 2004. 252 с.
5. Г.В. Мануйко, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, И.Г. Ахметов, Г.С. Дьяконов, В.В. Бронская, Э.В. Демидова, *ТОХТ*, **44**, 2, 151-161 (2010).
6. С.Я. Френкель, *Введение в статистическую теорию полимеризации*. Наука, Москва, 1965. 267с.
7. А.Н.Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола, *Численные методы решения некорректных задач*. Наука, Москва, 1990. 232с.

© **Г. В. Мануйко** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ **Г. А. Аминова** – д-р техн. наук, проф. зав. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ; **И. Г. Ахметов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **В. В. Бронская** – канд. техн. наук, доц. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, dweronika@mail.ru.