

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 галоидирующего 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 неодеканоат неодима/диизобутилалюминийгидрид/ гексахлор-п-ксилол, модифицированной метилалюмоксаном (MAO), изучается кинетическая неоднородность каталитической системы при соотношениях Cl/Nd=1.4, 2.4, MAO/Nd=5 (мол.) и малых конверсиях бутадиена. Выход полибутадиена определялся гравиметрически, молекулярные массы (ММ) и ММР определялись методом гельпроникающей хроматографии. Коэффициент полидисперсности образцов полимера, синтезированных при температуре 50°C и указанных соотношениях Cl/Nd и MAO/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 $I_0=1.4 \times 10^{-4}$ 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

$n_i = v_{p,i} / (v_{p,i} + v_{t,i})$ и весовой долей y_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), характеризуемые 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 [6]:

$$f_w(l) = \frac{M^n}{A} \frac{n!}{(n-l)!} \left(\frac{A}{M} \right)^l \quad (1)$$
 где $f_w(l)$ – весовая (массовая) функция распределения цепей по степени полимеризации (длине цепи) l ; n – 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:

$$f_w(l) = \sum_{i=1}^{N_c} y_i \frac{n_i^n}{n!} \frac{n!}{(n-l)!} \left(\frac{A_i}{M} \right)^l \quad (2)$$
 где y_i – весовая доля полимера, произведенного i -м типом АЦ, n_i – параметр, характеризующий i -й тип АЦ. В этом случае процедура разложения ММР на набор функций Флори сводится к минимизации функционала:

$$\sum_{i=1}^{N_c} y_i \left(\sum_{l=0}^{\infty} \frac{n_i^n}{n!} \frac{n!}{(n-l)!} \left(\frac{A_i}{M} \right)^l \right)^2 \quad (3)$$
 где N_l – максимальная степень полимеризации (длина) цепей. При непрерывном (или квазинепрерывном) распределении АЦ в полицентровой каталитической системе ММР синтезируемого полимера задается формулой:

$$f_w(l) = \int_0^1 y(n) \frac{n^n}{n!} \frac{n!}{(n-l)!} \left(\frac{A}{M} \right)^l dn \quad (4)$$
 где $y(n)$ – весовая доля полимера, произведенного АЦ с параметром n . Если ММР полимера известно, уравнение (3) используется для определения распределения АЦ $y(n)$. Уравнение (3) относится к классу линейных интегральных уравнений Фредгольма I рода:

$$\int_0^1 y(n) K(n, l) dn = f_w(l) \quad (4')$$
 где $K(n, l)$ – ядро интегрального преобразования, эта функция отражает кинетический механизм процесса полимеризации; $y(n)$ – искомая функция распределения АЦ по кинетической активности. Введем переменные $u = |g|$ и $s = |g|(1-n)$, из условия нормировки дифференциальных функций распределения следует [6]:

$$\int_0^1 y(n) dn = 1 \quad (5)$$
 ; поэтому уравнение (4) преобразуется следующим образом:

$$\int_0^1 y(s) K(s, l) ds = f_w(l) \quad (5')$$
 где $y(s)$ – экспериментальная функция распределения обычно определена с некоторой погрешностью d :

$$y(s) = \bar{y}(s) \pm d(s) \quad (5'')$$
 для s и решается интегральное уравнение Фредгольма I рода:

$$\int_0^1 y(s) K(s, l) ds = f_w(l) \quad (5''')$$
 Из физического смысла задачи известно, что $y(s)$ – неотрицательная, гладкая

функция, проходит через максимум; площадь между кривой $y(s)$ и осью абсцисс равна 1. Для построения приближенного решения уравнения (5) рассматривается функционал Тихонова А.Н. [7]: (6) где a – числовой параметр регуляризации ($a > 0$). В качестве приближенного решения используется регуляризованное решение $y_a(s)$, на котором достигается минимум сглаживающего функционала $F_a[y]$. Из условия минимума функционала $F_a[y]$ следует уравнение Эйлера: (7) где , , которое позволяет определить $y_a(s)$. При выборе параметра регуляризации a используют информацию о значении погрешностей исходных данных. При оптимальном выборе параметра a решение уравнения (7) устойчиво к малым флуктуациям экспериментального ММР полимера. Для построения конечно-разностной аппроксимации уравнения (7) на отрезке $[a, b]$ выбрана сетка с шагом h_s , введены обозначения: , , ; (8) – квадратная матрица порядка n_s . Полученная система уравнений (9) решена в среде пакета Mathematica с использованием функции `LinearSolve[Ba, g]`, которая определяет вектор как решение матричного уравнения . В точке экстремума преобразованной функции Флори выполняется соотношение: , (10) так как s_0 , следовательно, $0 \leq s_1$ и . Соотношение (10) позволяет распределение АЦ $y(s)$ представлять в виде на одном графике с кривой ММР полимера. Если экспериментальные гель-хроматограммы представлены в виде , где $W(M)$ – весовая доля цепей полимера с ММ от 0 до M , то в формулах (7)-(10) $y = \lg M$ ($M = mb$, здесь mb – 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: , (11) где $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$, 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 $y(s)$; затем по формуле (5) вычислили (рис.1). Далее с помощью численного решения уравнения Эйлера и выбора параметра регуляризации a по формулам (8)-(10), (5) рассчитали $y_r(s)$, , (рис.2). Для сравнения функций и вычислялась невязка . (12) Рис. 1 - Результаты модельного расчета: функция – сплошная линия, функция – пунктир Рис. 2 - Результаты модельного расчета: заданная функция – сплошная линия; приближенное решение : при $a = 10^{-6}$ – точки ($n_s = 100$, $r = 0.0003$), при $a = 10^{-4}$ – пунктир ($n_s = 100$, $r = 0.0052$) Интересно, что при существенном отклонении от заданной функции при $a = 10^{-4}$ и небольших осцилляциях вблизи границ, рассчитанные по формуле (5) с использованием $y_r(s)$ и $y(s)$, функции и практически совпадают и невязка мала ($r = 0.0052$). 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 $Cl/Nd=1.4, 2.4$, $MAO/Nd=5$ (мол.) и малых конверсиях бутадиена. Рис. 3 - Экспериментальная функция $fw(lgM)$ - точки ($Cl/Nd=1.4$, конверсия мономера $x=0.099$), расчетная функция $um(lgM)$ - пунктир ($ns=100$, $a=2.5 \times 10^{-7}$, $r=0.0054$) Рис. 4 - Экспериментальная функция $fw(lgM)$ - точки ($Cl/Nd=2.4$, конверсия мономера $x=0.07$), расчетная функция $um(lgM)$ - сплошная линия ($ns=100$, $a=2.5 \times 10^{-7}$, $r=0.0034$) Представленные на рисунках 3,4 функции распределения АЦ имеют 4 максимума, соответствующие четырем типам центров полимеризации, возможно различающихся по химической структуре. Если функция $um(y) \approx um(lgM)$ имеет хорошо разделенные локальные максимумы, то абсциссы локальных максимумов $y_{0,i}$ равны $lg(2M_{n,i})$, 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 - $M_{n,1} \sim 104.7 \cdot lg2$, II - $M_{n,2} \sim 105.1 \cdot lg2$, III - $M_{n,3} \sim 105.7 \cdot lg2$, IV - $M_{n,4} \sim 106.3 \cdot lg2$. Аппроксимация ММР полимера суперпозицией функций Флори, для которых определены параметры, позволяет вычислить доли полимеров, синтезированных на каждом типе АЦ: где p_i - искомые весовые коэффициенты (ρ_i), определяемые из условия минимума функционала: $\rho_i = \frac{p_i}{\sum p_i}$, здесь ρ_i - доли. Для поиска минимума функционала использовалась функция `NMinimize[{G, cons}, z]` пакета Mathematica, здесь `cons` - ограничения вида $p_i - hp_i$