

УДК 541.64.11+519.91

О решении прямой кинетической задачи для процессов сополимеризации на катализаторах Циглера-Натта

© Э. Р. Гиззатова¹, С. И. Спивак², В. З. Мингалеев³, Ю. Б. Монаков⁴

Аннотация. В работе предложена кинетическая схема процесса сополимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта. Представлена методика решения прямой кинетической задачи поиска средних молекулярных масс и построения молекулярно-массового распределения образующегося сополимера.

Ключевые слова: сополимеризация, катализаторы Циглера-Натта, математическое моделирование, системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

1. Введение

За последние полвека процессы получения синтетических каучуков были достаточно подробно изучены и широко представлены в ряде работ [1]-[4]. Интересующие ученых вопросы касались как проблемы получения каучуков с заранее известными свойствами [1], [2], так и нахождению оптимальных условий для управления процессами в целом [3], [4]. Соответствие каучука требуемым характеристикам является актуальной технологической задачей, которая может быть решена экспериментально или путем замены химического процесса его аналогом – моделью. Исследование реакций в лабораторных условиях имеет как преимущества, так и недостатки. Наблюдение за экспериментом является неотъемлемой частью объективного понимания механизма протекающих реакций, при этом отмечая лишь внешние проявления, внутренние взаимосвязи и этапы превращения веществ остаются недоступными. При моделировании же, наоборот, прослеживаются все возможные закономерности, связывающие реагенты процесса, однако понять, насколько допустимы задаваемые условия или границы параметров процесса, практически невозможно. В связи с этим изучение сложных химических процессов должно затрагивать как теоретические (моделирование), так и практические (эксперимент) аспекты.

В работе проводится математическое исследование процессов сополимеризации диенов на титаносодержащих каталитических системах. Построение математических моделей для процессов полимеризации диенов на ванадиевых, неодимовых и титановых каталитических комплексах Циглера-Натта с участием одного мономера (гомополимеризация) рассмотрены в работах последних лет [4], [5]. В отличие от гомополимеризации, процессы сополимеризации слабо изучены и почти не отражены в литературе. Поэтому целью данной работы явилось: представить возможную кинетическую схему процесса и предложить методику решения прямой кинетической задачи.

¹Доцент кафедры физической химии и химической экологии, ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа; makella@rambler.ru.

²Заведующий кафедрой математического моделирования, ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

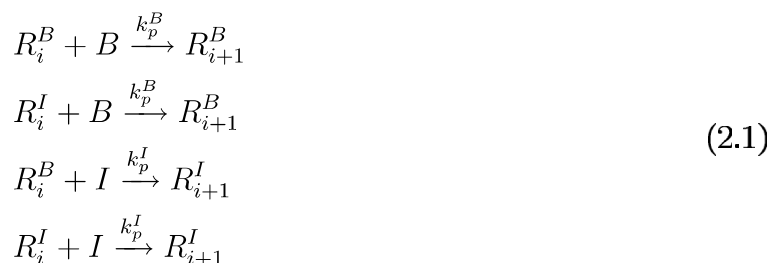
³Научный сотрудник лаборатории стереорегулярных полимеров, Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа; mingaleevvz@rambler.ru.

⁴Заведующий лабораторией стереорегулярных полимеров, Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа; monakov@anrb.ru.

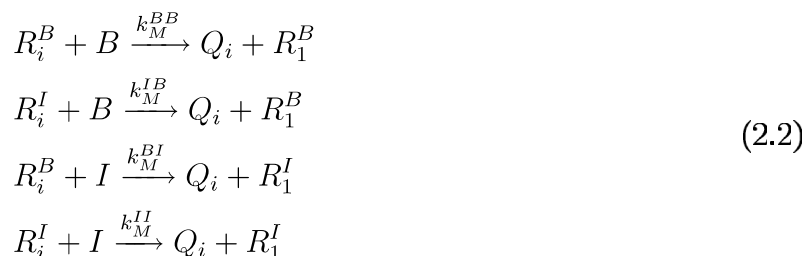
2. Постановка прямой кинетической задачи

Рассмотрим процесс сополимеризации бутадиена и изопрена на титансодержащей каталитической системе с образованием одного типа активного центра. Полагаем, что процесс имеет три элементарные стадии:

Рост сополимерной цепи



Передача цепи на мономер



Передача цепи на алюминийорганическое соединение



здесь R_i^B и R_i^I – активные цепи длиной i с концевыми звеньями бутадиена и изопрена соответственно; Q_i – неактивная сополимерная цепь длины i с произвольным концевым звеном; B и I – мономеры бутадиена и изопрена соответственно; A – алюминийорганическое соединение (АОС).

Следует отметить, что для данной каталитической системы характерно, во-первых, отсутствие стадии иницирования активных центров и, во-вторых, равенство констант скоростей стадий роста присоединения к сополимерной цепи с произвольным концевым звеном одной молекулы бутадиена или изопрена.

Зная кинетическую схему процесса (2.1) – (2.3) и значения констант скоростей всех элементарных стадий, можно поставить прямую кинетическую задачу: определить средние молекулярные характеристики сополимера и построить молекулярно-массовое распределение.

Используя законы химической кинетики и применяя математическое моделирование, опишем процесс в виде бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых характеризует скорость изменения отдельного реагента:

$$\begin{aligned}
\frac{dB}{dt} &= -k_p^B BC_a^B - k_p^B BC_a^I - k_M^{BB} B \sum_{i=2}^{\infty} R_i^B - k_M^{IB} B \sum_{i=2}^{\infty} R_i^I \\
\frac{dI}{dt} &= -k_p^I IC_a^I - k_p^I IC_a^B - k_M^{II} I \sum_{i=2}^{\infty} R_i^I - k_M^{BI} I \sum_{i=2}^{\infty} R_i^B \\
\frac{dA}{dt} &= -k_A^B BC_a^B - k_A^I IC_a^I \\
\frac{dR_1^B}{dt} &= -k_p^B B(R_1^I + R_1^B) - k_M^{BI} IR_1^B + k_M^{IB} BC_a^I + (k_M^{BB} B + k_A^B A) \sum_{i=2}^{\infty} R_i^B \\
\frac{dR_1^I}{dt} &= -k_p^I I(R_1^I + R_1^B) - k_M^{IB} BR_1^I + k_M^{BI} IC_a^B + (k_M^{II} I + k_A^I A) \sum_{i=2}^{\infty} R_i^I \\
\frac{dR_i^B}{dt} &= k_p^B B(R_{i-1}^I - R_i^B) - k_p^I IR_i^B + k_p^B BR_i^I - k_M^{BI} IR_i^B - k_M^{BB} BR_i^B - k_A^B AR_i^B \\
\frac{dR_i^I}{dt} &= k_p^I I(R_{i-1}^I - R_i^I) - k_p^B BR_i^I + k_p^I IR_i^B - k_M^{IB} BR_i^I - k_M^{II} IR_i^I - k_A^I AR_i^I, i = 2, 3, \dots \\
\frac{dQ_i}{dt} &= k_M^{BB} BR_i^I + k_M^{BI} IR_i^B + k_M^{IB} BR_i^I + k_M^{II} IR_i^I + k_A^B AR_i^B + k_A^I IR_i^I, i = 1, 2, \dots
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Начальные данные для нее имеют вид:

$$\begin{aligned}
B(0) &= B^{(0)}, I(0) = I^{(0)}, A(0) = A^{(0)}, R_1^B(0) = C_a^B(0), \\
R_1^I(0) &= C_a^I(0), Q_1(0) = 0, R_i^B(0) = R_i^I(0) = Q_i(0) = 0, i = 2, 3, \dots
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Тогда прямая кинетическая задача будет перефразирована следующим образом: решить систему дифференциальных уравнений (2.4) с начальными данными (2.5) и известными значениями констант скоростей элементарных стадий.

3. Методика решения прямой кинетической задачи

Уравнения в системе (2.4) имеют нелинейный вид, что не дает возможности решить их аналитическими методами, поэтому решение системы можно найти одним из численных методов. В данной работе был использован метод Рунге-Кутты 4-го порядка. В результате получаем распределение концентраций активных и неактивных сополимерных цепей в любой момент времени по длине и концевому звену.

Однако решение системы не позволяет рассчитать средние молекулярные массы сополимера, которые выражены следующими формулами:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^i C_i^{Bj} M^{Bj} + C_i^{I^{i-j}} M^{I^{i-j}} \right)}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^i C_i^{Bj} + C_i^{I^{i-j}} \right)} \tag{3.1}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^i C_i^{Bj} (M^{Bj})^2 + C_i^{I^{i-j}} (M^{I^{i-j}})^2 \right)}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^i C_i^{Bj} M^{Bj} + C_i^{I^{i-j}} M^{I^{i-j}} \right)} \tag{3.2}$$

в которых C_i^{Bj} и $C_i^{I^{i-j}}$ есть суммарные концентрации бутадиеновых и изопреновых звеньев длины j и $(i-j)$, содержащихся во всех цепях длины i , соответственно, M^{Bj} – молекулярная масса j звеньев бутадиена, $M^{I^{i-j}}$ – молекулярная масса $(i-j)$ звеньев изопрена.

В отличие от гомополимера [5], формулы для средних молекулярных масс (3.1) и (3.2) громоздки и предполагают знание количества звеньев каждого мономера в отдельной молекуле. В литературе [6] рассматриваются полимераналогичные процессы, для которых получены аналитические выражения вероятности появления j звеньев одного мономера в сополимерных цепях длины i (i – небольшое число). Предлагаемые расчетные формулы требуют решения дополнительных систем дифференциальных уравнений.

В рассматриваемом процессе длина сополимерной цепи подчинена закону и зависит от времени:

$$i_{max} = t \cdot (k_p^B B(0) + k_p^I I(0)) \quad (3.3)$$

то есть, увеличивая время полимеризации, мы увеличиваем размерность системы (2.4) и, следовательно, предлагаемые методы расчета ограниченного числа звеньев неприменительны к данному процессу.

Для количественного расчета концентраций бутадиена и изопрена в макромолекуле конкретной длины, была применена формула расчета вероятности появления k звеньев одного мономера в цепи длины n (n – велико) [7]:

$$p_n^k = \frac{\exp\left(-\frac{(k-np)^2}{2npq}\right)}{\sqrt{2\pi npq}} \quad (3.4)$$

где p – вероятность появления одного звена бутадиена, $q = 1 - p$.

Значение вероятности p можно рассчитать как отношение сумм скоростей стадий, в которых может быть получено одно звено бутадиена, на общую сумму скоростей всех стадий:

$$p = \frac{W_M^{BB} + W_M^{IB} + W_A^B}{W_p^B + W_p^I + W_M^{BB} + W_M^{IB} + W_A^B + W_M^{II} + W_M^{BI} + W_A^I} \quad (3.5)$$

Используя формулы (3.4) и (3.5) можно определить массу сополимерной цепи i , которая содержит j звеньев бутадиена и $(i-j)$ звеньев изопрена:

$$M_i^{Bj} = C_i \cdot p_i^j \cdot M^{Bj} + C_i \cdot (1 - p_i^j) \cdot M^{I^{i-j}} \quad (3.6)$$

Применяя выражение (3.6) для подсчета всех возможных масс цепей в полученном сополимерном продукте, будем иметь распределение молекул по массам.

На основе предложенной методики решения прямой кинетической задачи для процесса сополимеризации бутадиена и изопрена на титансодержащем каталитическом комплексе, был составлен алгоритм и создана программа.

Таким образом, в работе предложена кинетическая схема процесса сополимеризации диенов на катализаторе Циглера-Натта и показана методика решения прямой кинетической задачи поиска средних молекулярных характеристик и построения молекулярно-массового распределения образующегося сополимера.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновации России» на 2009-2013 г.г. ГК № 02.740.11.0648 от 29.03.2010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, Н. Х. Минченкова, И. Р. Муллагалиев, К. С. Минскер Исследование 1,4-транс-полимеризации изопрена // Доклады АН СССР. – 1981. – Т.258, №4. – С. 892–894.
2. Л. А. Нехаева, И. Ф. Гавриленко, С. В. Рыков, В. Л. Ходжаева, Е. М. Антипов, Б. А. Кренцель, В. М. Фролов, Н. А. Коноваленко, И. А. Тихомирова Синтез, структура и свойства полидиенов, полученных с помощью каталитических систем на основе соединений ванадия и алкилалюмоксанов // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1996. – Т. 38, №4. – С. 594–600.
3. В. Г. Козлов, В. П. Будтов, К. В. Нефедьев, Ю. Б. Монаков Определение некоторых кинетических параметров процесса полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 297, №2. – С.411–414.
4. Т. С. Усманов, Э. Р. Максютлова, С. И. Спивак Математическое моделирование процесса полимеризации бутадиена на лантанидсодержащих катализаторах // Доклады АН. – 2002. – Т. 387, №6. – С. 793–796.
5. Э. Р. Максютлова, Т. С. Усманов, С. И. Спивак, Ю. Б. Монаков, С. А. Мустафина Обратные задачи кинетики ионно-координационной полимеризации // Обозр. прикл. и пром. математики. – 2001. – Т. 8, вып. 1. – С. 403.
6. О.В. Ноа, А.Л. Тоом, Н.Б. Васильев, А.Д. Литманович, Н.А. Платэ Распределение звеньев в продуктах полимераналогичных реакций // Высокомолек. соед. Сер.А – 1973. – Т. 15, №4. – С. 877–888.
7. В.Е. Гмурман Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. – 8-е изд., стер. – М.:Высш.шк., 2002. – 479 с.

About decision of the direct kinetic problem for sopolymerization process on Zigler-Natta catalysts.

© E. R. Gizzatova⁵, S. I. Spivak⁶, V. Z. Mingaleev⁷, Yu. B. Monakov⁸

Abstract. In work is offered kinetic scheme of the sopolymerization process of diene on Zigler-Natta catalysts. Presented methods of the decision of the direct kinetic problem which searchings the average-weight masses and buildings molecular-weight distribution.

Key Words: sopolymerization, Zigler-Natta catalysts, mathematical modelling, ODE systems.

⁵An assistant professor of Physical chemistry and chemical ecologies Chair, Bashkir State University, Ufa; makella@rambler.ru.

⁶Head of Mathematical modelling Chair, Bashkir State University, Ufa; s.spivak@bashnet.ru.

⁷Science employee of Stereoregulliar polymer Laboratory, Institute of organic chemistry, Ufa; mingaleevvz@rambler.ru.

⁸Head of Stereoregulliar polymer Laboratory, Institute of organic chemistry, Ufa; monakov@anrb.ru