

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.42+547.315.2

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ПИПЕРИЛЕН}$

© 2019 г. К. А. Терещенко¹, Н. В. Улитин^{1,*}, Д. А. Шиян¹, Г. Ф. Альметова¹,
Е. М. Захарова², И. Ш. Насыров³, В. П. Захаров⁴

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия

³ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак, Россия

⁴Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: n.v.ulitin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2018;

после доработки 13.07.2018;

принята к публикации 20.08.2018

Разработана модель кинетики образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ (ROH – изопропиловый спирт, n – степень вхождения спирта в комплекс), связывающая исходный диаметр частиц NdCl_3 с кинетикой образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ и значением n . Разработана также модель кинетики полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{пиперилена}$, описывающая кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики изопренового каучука. По результатам моделирования показано, что: 1) наблюдаемое экспериментально возрастание скорости полимеризации с увеличением n от 0.75 до 2.43 вызвано увеличением концентрации центров роста цепей; 2) наблюдаемая экспериментально зависимость молекулярно-массовых характеристик изопренового каучука от n объясняется функционированием различных типов центров роста цепей при различных значениях n и наличием распределения концентрации изопрена по радиусу полимер-катализаторной частицы (частицы каталитической системы с адсорбированными на ее поверхности цепями изопренового каучука).

Ключевые слова: изопреновый каучук, кинетика полимеризации, неодимовая каталитическая система Циглера–Натта, обратная кинетическая задача, полимеризация, трубчатый турбулентный аппарат.

DOI: 10.1134/S0207401X19020134

ВВЕДЕНИЕ

Изопреновый каучук (полиизопрен) с самым высоким содержанием цис-1,4-звеньев (до 99%) получают в присутствии неодимовых каталитических систем Циглера–Натта [1, 2]. Активность таких неодимовых каталитических систем увеличивается с ростом числа электронодонорных лигандов в связи с тем, что они понижают положительный заряд на атоме неодима и увеличивают степень алкилирования катализатора сокатализатором [1]. В работах [3, 4] на примере каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{пиперилена}$ (ROH – изопропиловый спирт, n – степень его вхождения в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$) установили, что увеличения количества электронодонорных лигандов ROH можно добиться за счет уменьшения размеров частиц NdCl_3 (этот эффект обнаружили в результате однократного кратковременного пропускания сме-

си NdCl_3 и изопропилового спирта в среде жидкого парафина через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции). Уменьшение размеров частиц NdCl_3 привело также к изменению молекулярно-массовых характеристик изопренового каучука [2]. В работе [2] по итогам решения обратной задачи молекулярно-массового распределения изопренового каучука установили, что если $n \leq 1.71$, то в процессе полимеризации участвуют центры роста цепей (активные центры полимеризации) двух типов (тип 1 и тип 2), а если $n > 1.71$ – одного типа (тип 3). Центры роста цепей различных типов отличаются друг от друга величиной молекулярной массы получаемых на них макромолекул. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния степени n вхождения ROH в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ после диспергирования частиц NdCl_3 в турбулентных потоках на скорость

полимеризации изопрена (М) в присутствии каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ – пиперилен и на молекулярно-массовые характеристики изопренового каучука.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изопрен с содержанием основного продукта 98–99.5%. Пиперилен с содержанием 65% транс- и 35% цис-изомеров перегоняли над $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Трихлорид неодима NdCl_3 получили осушкой гексагидрата хлорида неодима.

Полимеризацию изопрена проводили двумя способами.

Способ 1. Каталитический комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ получили в результате комплексообразования NdCl_3 ($[\text{NdCl}_3]_0 = 0.7$ ммоль/л; здесь и далее [...] – концентрация вещества, индекс “0” – концентрация в начальный момент времени) с RON ($[\text{RON}]_0 = 2.1$ ммоль/л), проводимого при 298 К в среде жидкого парафина в круглодонной колбе объемом 500 см³ при перемешивании магнитной мешалкой. Каталитическую систему готовили в такой же колбе в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании: в смесь толуола, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и пиперилена ($[\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_0 = 8.4$ ммоль/л; [пиперилен]₀ = 0.7 ммоль/л), охлажденную до 258 К, добавляли комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$; полученную смесь выдерживали сначала 40 мин при 268 К, а затем 24 ч при 298 К. Полимеризацию вели при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой раствора изопрена ($[\text{M}]_0 = 1.5$ моль/л) и каталитической системы в толуоле при 298 К в круглодонной колбе объемом 500 см³.

Способ 2. Процесс осуществляли аналогично способу 1. Однако перед комплексообразованием пропустили смесь NdCl_3 и RON в среде жидкого парафина со скоростью 0.9 м/с через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Последний состоял из шести диффузор-конфузорных секций длиной по 0.048 м каждая с диаметрами диффузора и конфузора, равными соответственно 0.024 и 0.015 м. Угол раскрытия диффузора составлял 45°.

Конверсию изопрена в процессе полимеризации определяли гравиметрическим методом. Молекулярно-массовые характеристики изопренового каучука определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе фирмы Waters, откалиброванным по полистирольному стандарту с коэффициентом полидисперсности 1.1.

Размеры частиц каталитического комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ определяли методом лазерной дифракции/рассеяния на приборе Sald-7101 (Shimadzu). Содержание спирта в жидкой фазе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20 (Shimadzu).

РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ И КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

Сначала теоретически описали кинетику образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$. Полагали, что данный процесс состоит из трех стадий: 1) адсорбция молекул RON на поверхности частиц NdCl_3 ; 2) абсорбция молекул RON внутренними слоями частиц NdCl_3 ; 3) выделение из частиц $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$. В качестве допущения приняли, что размеры всех частиц NdCl_3 одинаковы. Таким образом, в модель кинетики образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ вошли следующие уравнения:

1) уравнение скорости изменения концентрации RON , адсорбированного на поверхности частиц NdCl_3 , –

$$\frac{dS}{dt} = k_1 S' [\text{RON}] - k_2 I' S,$$

где S – концентрация RON , адсорбированного на поверхности частиц NdCl_3 ; S' и I' – концентрации вакантных мест для молекул RON на поверхности и во внутренних слоях частиц NdCl_3 , соответственно; k_1 и k_2 – константы скоростей адсорбции и абсорбции RON , соответственно; t – время;

2) уравнение скорости изменения концентрации RON , абсорбированного внутренними слоями частиц NdCl_3 , –

$$\frac{dI}{dt} = k_2 I' S - k_3 I,$$

где I – концентрация RON , абсорбированного внутренними слоями частиц NdCl_3 ; k_3 – константа скорости выделения частиц $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ из частиц NdCl_3 под действием уменьшения прочности частиц NdCl_3 из-за абсорбированных молекул RON ;

3) уравнение скорости изменения концентрации NdCl_3 –

$$\frac{d[\text{NdCl}_3]}{dt} = -k_3 \frac{I}{n'} - k_4 (a_1 + a_2 D) T Z [\text{NdCl}_3],$$

где Z – отношение количества частиц NdCl_3 в данный момент времени к начальному количеству частиц NdCl_3 (Z определяется из уравнения $dZ/dt = gZ$); T – параметр, определяющий интенсивность действия механических сил; a_1 и a_2 – константы; g – частота диспергирования частиц NdCl_3 под действием механических сил (энергии турбулентности, вращения перемешивающего устройства) и за счет уменьшения прочности частиц NdCl_3 из-за абсорбированных молекул RON ; k_4 – константа скорости выделения частиц $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ из частиц NdCl_3 под действием механических сил; n' – степень вхождения RON в

комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$, образующийся в данный момент времени;

4) уравнение скорости изменения концентрации ROH в реакционной массе (не в частицах NdCl_3 и $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$) –

$$\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = -k_1 S' [\text{ROH}] - k_4 n' (a_1 + a_2 D) T Z [\text{NdCl}_3];$$

5) уравнение для диаметра D частиц NdCl_3 –

$$D = D_0 \left(\frac{[\text{NdCl}_3]}{Z[\text{NdCl}_3]_0} \right)^{1/3};$$

здесь и далее индекс “0” соответствует исходному значению величины.

Концентрации S' и I' задавали из условия, что $S' + S$ и $I' + I$ будут равны предельной для данного значения $[\text{NdCl}_3]$ концентрации адсорбированных и абсорбированных молекул ROH , соответственно. Это предельное количество должно быть пропорционально суммарной поверхности частиц NdCl_3 , т.е. отношению суммарного объема частиц NdCl_3 к их диаметру. Суммарный объем частиц NdCl_3 , в свою очередь, пропорционален $[\text{NdCl}_3]$. Поэтому задали

$$S' = \frac{N_1 [\text{NdCl}_3]}{D^{n_1}} - S, \quad I' = \frac{N_2 [\text{NdCl}_3]}{D^{n_2}} - I,$$

где N_1, N_2, n_1 и n_2 – константы (учитывали, что n_1 и n_2 в общем случае не равны единицы).

Аналогичным образом задали зависимость n' от диаметра частиц NdCl_3 :

$$n' = \frac{B}{D^b},$$

где B и b – константы.

Частоту диспергирования частиц NdCl_3, g , задали таким образом:

$$g = (a_1 + a_2 D) \left(\frac{I}{[\text{NdCl}_3]} + T \right),$$

где первый множитель описывает снижение g с уменьшением диаметра частиц NdCl_3 из-за снижения в них количества микротрещин; отношение концентрации $I/[\text{NdCl}_3]$ описывает снижение прочности частиц NdCl_3 с ростом концентрации абсорбированных молекул ROH .

Чтобы найти неизвестные константы модели, решили обратную кинетическую задачу по методу Хука–Дживса [5]. При этом расхождение рассчитанных по модели временных зависимостей $[\text{ROH}]/[\text{ROH}]_0$, конверсии NdCl_3 , диаметра D ча-

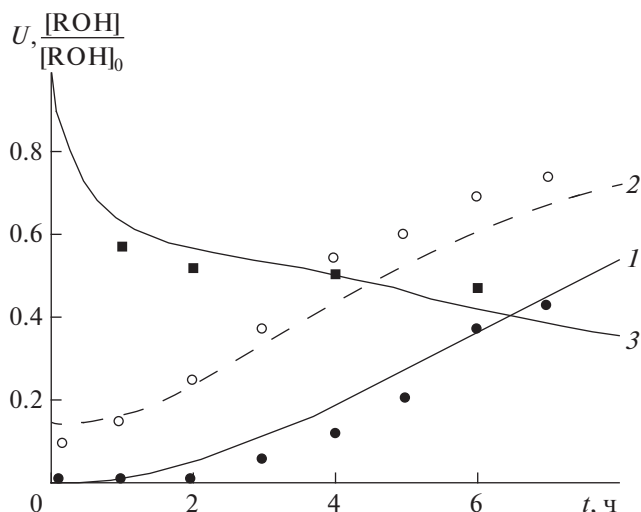


Рис. 1. Изменение конверсии NdCl_3 (1, 2, ●, ○) и отношения $[\text{ROH}]/[\text{ROH}]_0$ (3, ■) в процессе образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$: 1, 3, ●, ■ – способ 1; 2, ○ – способ 2; точки – эксперимент, линии – расчет по модели кинетики образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$.

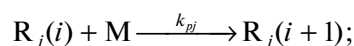
стиц NdCl_3 , средней степени вхождения ROH в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$

$$n = \frac{[\text{ROH}]_0 - [\text{ROH}]}{[\text{NdCl}_3]_0 - [\text{NdCl}_3]}$$

и соответствующих им экспериментальных значений стало минимальным (рис. 1 и 2). В результате получили следующие значения констант модели: $k_1 = 2.29 \text{ л/моль} \cdot \text{ч}$; $k_2 = 0.35 \text{ л/моль} \cdot \text{ч}$; $k_3 = 0.635 \text{ ч}^{-1}$; $k_4 = 0.0047$; $T = 1.29 \cdot 10^{-3}$ (способ 1; способ 2 – после 3 с), 738 (способ 2 – первые 3 с); $B = 7.07$; $b = 0.9$; $N_1 = 1.84$; $N_2 = 35.4$; $n_1 = 0.142$; $n_2 = 1.6$; $a_1 = -4.76 \text{ ч}^{-1}$; $a_2 = 1.5 (\text{мкм} \cdot \text{ч})^{-1}$. Здесь размерности констант B, b, N_1, N_2, n_1, n_2 не указаны, при определении их значений параметр D в расчетах задавали в мкм.

Модель кинетики образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ позволяет рассчитать степень n вхождения ROH в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$, чтобы связать ее с активностью каталитической системы. Для моделирования кинетики полимеризации изопрена использовали две кинетические схемы: 1) при $n \leq 1.71$ и 2) при $n > 1.71$. Помимо большего количества типов центров роста цепей, в схеме 1 присутствует также реакция перехода центров роста цепей типа 1 в центры роста цепей типа 2. Центры роста цепей, способные совершать такие переходы, отмечали индексом “1”. Таким образом, в полимеризации по схеме 1 участвуют центры роста цепей типов 1, 1' и 2, а в полимеризации по схеме 2 – центры роста цепей типа 3. В схеме 1 и 2 вошли следующие реакции:

1) рост цепи –



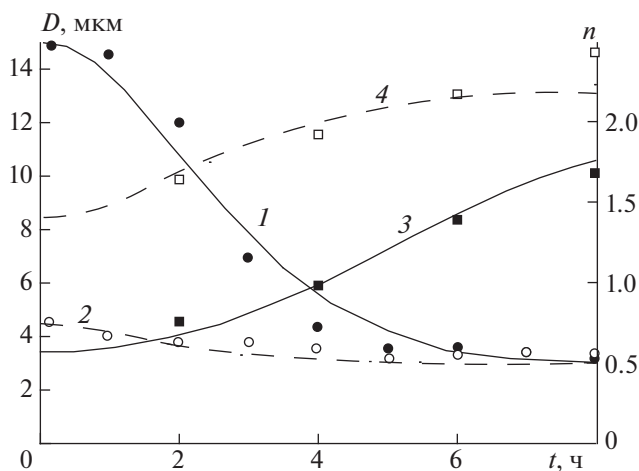
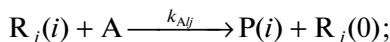
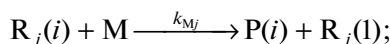


Рис. 2. Изменение диаметра (D) частиц NdCl_3 (1, 2, ●, ○) и степени вхождения ROH (n) в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ (3, 4, ■, □) в процессе его образования: 1, 3, ●, ■ – способ 1; 2, 4, ○, □ – способ 2; точки – эксперимент, линии – расчет по модели кинетики образования комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$.

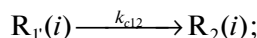
2) передача цепи на триизобутилалюминий –



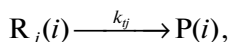
3) передача цепи на изопрен –



4) переход центров роста цепей типа 1' в центры роста цепей типа 2 (только для схемы 1) –



5) гибель центров роста цепей –



где j – тип центров роста цепей, $j = 1, 1', 2, 3$; $\text{R}_j(0)$ – исходные центры роста цепей; M – изопрен; A – триизобутилалюминий; $\text{R}_j(i)$ – активные полимерные цепи, содержащие i звеньев изопрена и растущие на центрах роста j -го типа; $\text{P}(i)$ – неактивная полимерная цепь, содержащая i звеньев изопрена; k_{pj} , k_{Alj} , k_{Mj} , k_{c12} , k_{ij} – константы скоростей соответствующих реакций.

В работе [6] показали, что коэффициент полидисперсности изопренового каучука, синтезируемого в присутствии каталитической системы на основе комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ROH}$ с $n = 1.90\text{--}2.91$, лежит в пределах 2.1–4.6. При этом в реакционной массе имеются центры роста цепей только одного типа – типа 3, а значит, теоретическое значение коэффициента полидисперсности должно быть равно 2. Причиной такого расхождения является диффузионная ограничиваемость роста цепи. Диффузионные ограничения объяснили формированием полимер-катализаторных частиц (частиц каталитической системы радиусом

r с адсорбированными на их поверхности цепями изопренового каучука [7]). По мере приближения к центру полимер-катализаторной частицы в ней уменьшается концентрация изопрена, которая может быть описана следующим уравнением [8]:

$$\xi \frac{\partial [\text{M}_r]}{\partial t} = K_D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial [\text{M}_r]}{\partial r} \right) - S_{\text{act}} [\text{M}_r], \quad (1)$$

где $[\text{M}_r]$ – концентрация изопрена внутри полимер-катализаторной частицы; K_D – коэффициент диффузии изопрена внутрь полимер-катализаторной частицы; S_{act} – активность каталитической системы (сумма произведений концентраций центров роста цепей различных типов на константы скоростей реакций роста цепи на них); ξ – пористость полимер-катализаторной частицы.

Данное уравнение решили относительно $[\text{M}_r]$ при условии $\xi \partial [\text{M}_r] / \partial t \approx 0$. Полученное решение подставили в системы дифференциальных уравнений, записанных для схем 1 и 2 с применением закона действующих масс и метода производящих функций [9]. Так как концентрация изопрена изменяется по радиусу полимер-катализаторной частицы, все пространство полимер-катализаторной частицы разбили на 10 концентрических слоев с порядковым номером $z = 10r/r_{\text{max}} = 1, \dots, 10$; при этом величинам, относящимся к определенному слою, присвоили в модели индекс “ z ”. В итоге получили следующий общий вид модели кинетики для схем 1 и 2:

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -[\text{M}]X \frac{4\pi r_{\text{max}}^3}{3} Y N_A \sum_j (k_{pj} + k_{\text{Mj}}) \mu_{j0},$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -[\text{A}] \sum_j k_{\text{Alj}} \mu_{j0},$$

$$\frac{d\mu_{j0}}{dt} = \delta k_{c12} \mu_{1'0} - k_{ij} \mu_{j0},$$

$$\frac{d\mu_{j1z}}{dt} = \delta k_{c12} \mu_{1'1z} - k_{ij} \mu_{j1z} + k_{pj} \mu_{j0} x_z [\text{M}] - k_{\text{Mj}} (\mu_{j1z} - \mu_{j0}) x_z [\text{M}] - k_{\text{Alj}} \mu_{j1z} [\text{A}],$$

$$\frac{d\mu_{j2z}}{dt} = \frac{d\mu_{j1z}}{dt} + \delta k_{c12} (\mu_{1'2z} - \mu_{1'1z}) - k_{ij} (\mu_{j2z} - \mu_{j1z}) + 2k_{pj} \mu_{j1z} x_z [\text{M}] - k_{\text{Mj}} (\mu_{j2z} - \mu_{j1z}) x_z [\text{M}] - k_{\text{Alj}} (\mu_{j2z} - \mu_{j1z}) [\text{A}],$$

$$\frac{d\mu_{40z}}{dt} = x_z [\text{M}] \sum_j k_{\text{Mj}} \mu_{j0} + [\text{A}] \sum_j k_{\text{Alj}} \mu_{j0} + \sum_j k_{ij} \mu_{j0},$$

$$\frac{d\mu_{41z}}{dt} = x_z [\text{M}] \sum_j k_{\text{Mj}} \mu_{j1} + [\text{A}] \sum_j k_{\text{Alj}} \mu_{j1} + \sum_j k_{ij} \mu_{j1},$$

$$\frac{d\mu_{42z}}{dt} = \frac{d\mu_{41z}}{dt} + x_z[M] \sum_j k_{Mj} (\mu_{j2} - \mu_{j1}) + [A] \sum_j k_{Aj} (\mu_{j2} - \mu_{j1}) + \sum_j k_{ij} (\mu_{j2} - \mu_{j1}).$$

Здесь $j = 1, 1', 2$ – для процесса, протекающего по схеме 1; $j = 3$ для процесса, протекающего по схеме 2; $\delta = -1$ для $j = 1'$, $\delta = 1$ для $j = 2$, $\delta = 0$ в остальных случаях;

$$\mu_{1cz} = \sum_{i=0}^{\infty} i^c [R_{1z}(i)],$$

$$\mu_{1'cz} = \sum_{i=0}^{\infty} i^c [R_{1'z}(i)],$$

$$\mu_{2cz} = \sum_{i=0}^{\infty} i^c [R_{2z}(i)],$$

$$\mu_{3cz} = \sum_{i=0}^{\infty} i^c [R_{3z}(i)],$$

$$\mu_{4cz} = \sum_{i=0}^{\infty} i^c [P_z(i)]$$

– статистические моменты молекулярно-массового распределения ($c = 0, 1, 2$ для неактивных цепей и $c = 1, 2$ для активных цепей); для концентраций активных цепей используются обозначения

$$\mu_{10} = \sum_{i=0}^{\infty} [R_{1z}(i)],$$

$$\mu_{1'0} = \sum_{i=0}^{\infty} [R_{1'z}(i)],$$

$$\mu_{20} = \sum_{i=0}^{\infty} [R_{2z}(i)],$$

$$\mu_{30} = \sum_{i=0}^{\infty} [R_{3z}(i)]$$

$$\forall z \in [1, 10] \wedge z \in \mathbb{N};$$

Y – концентрация полимер-катализаторных частиц; $[A]$ – концентрация триизобутилалюминия, находящегося внутри полимер-катализаторных частиц; N_A – число Авогадро; $4\pi r_{max}^3/3 Y N_A$ – отношение объема полимер-катализаторных частиц к объему реакционной массы;

$$x_z = \frac{10}{z} \operatorname{sh} \left(r_{max} \frac{z}{10} \sqrt{\frac{S_{act}}{K_D}} \right) / \operatorname{sh} \left(r_{max} \sqrt{\frac{S_{act}}{K_D}} \right)$$

– отношение концентрации изопрена в слое полимер-катализаторной частицы к концентрации изопрена на поверхности частицы;

$$X = 3 \left(\sqrt{\frac{K_D}{S_{act} r_{max}^2}} \operatorname{cth} \left(r_{max} \sqrt{\frac{S_{act}}{K_D}} \right) - \frac{K_D}{S_{act} r_{max}^2} \right)$$

– отношение усредненной по объему полимер-катализаторной частицы концентрации изопрена к концентрации изопрена на поверхности частицы. Среднечисленная, M_n , и среднемассовая, M_w , молекулярные массы изопренового каучука выражаются через статистические моменты молекулярно-массовых распределений следующим образом:

$$M_n = m \frac{\sum_{z=1}^{10} q_z \left(\sum_j \mu_{j1z} + \mu_{41z} \right)}{\sum_{z=1}^{10} q_z \left(\sum_j \mu_{j0} + \mu_{40z} \right)},$$

$$M_w = m \frac{\sum_{z=1}^{10} q_z \left(\sum_j \mu_{j2z} + \mu_{42z} \right)}{\sum_{z=1}^{10} q_z \left(\sum_j \mu_{j1z} + \mu_{41z} \right)},$$

где m – молекулярная масса изопрена,

$q_z = \frac{20}{77} \left(\frac{z}{10} \right)^2$ – объемная доля слоя с порядковым номером z по отношению к объему частицы. Значения неизвестных параметров модели нашли путем решения обратной кинетической задачи (см. табл. 1) методом Хука–Дживса [5], минимизируя следующий функционал:

$$F = \sum_j \sum_y \left(\frac{\frac{S_{act j, y}^{exp} - S_{act j, y}^{calc}}{\sum S_{act j, y}^{exp}} - \frac{S_{act j, y}^{calc}}{\sum S_{act j, y}^{exp}}}{\frac{S_{act j, y}^{exp}}{\sum S_{act j, y}^{exp}}} \right)^2 + \sum_y \left(\frac{U_y^{exp} - U_y^{calc}}{U_y^{exp}} \right)^2 + \sum_y \left(\frac{M_{n, y}^{exp} - M_{n, y}^{calc}}{M_{n, y}^{exp}} \right)^2 + \sum_y \left(\frac{M_{w, y}^{exp} - M_{w, y}^{calc}}{M_{w, y}^{exp}} \right)^2,$$

где $S_{act j}$ – кинетическая активность центров роста цепей j -го типа; U – конверсия изопрена; y – порядковый номер экспериментальной точки; индексы “ exp ” и “ $calc$ ” рассчитанные значения. В результате решения обратной кинетической задачи получили $K_D = 10^{-12}$ м²/с. Результат решения обратной кинетической задачи представлен на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найденные в результате решения обратной кинетической задачи значения начальных кон-

Таблица 1. Значения констант скоростей реакций полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}-\text{Al}(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперилен при температуре 298 К

Константы скоростей реакций	Значения констант скоростей для реакций, в которых участвуют центры роста цепей j -го типа		
	$j = 1, j = 1'$	$j = 2$	$j = 3$
k_{pj} , л/моль · мин	1246	8007	2561
k_{Alj} , л/моль · мин	0.0364	0.0115	0.281
k_{Mj} , л/моль · мин	0.254	0.16	0.223
k_{c12} , мин ⁻¹	0.08		–
k_{ij} , мин ⁻¹	0.05	0.05	0.07

центраций центров роста цепей, начальной концентрации тринэтилалюминия $\text{Al}(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, на который идет передача цепи, и радиуса полимер-катализаторных частиц приведены на рис. 4.

Результаты решения обратной кинетической задачи показывают, что с возрастанием степени n вхождения RON в комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON}$ от 0.75

до 2.43 происходит увеличение концентрации центров роста цепей (рис. 4, кривая 1) – как уже было сказано ранее, это связано с тем, что RON понижает положительный заряд на атоме неодима, причем увеличивается степень алкилирования хлорида неодима алюминийорганическим соединением. Как следствие, увеличивается скорость

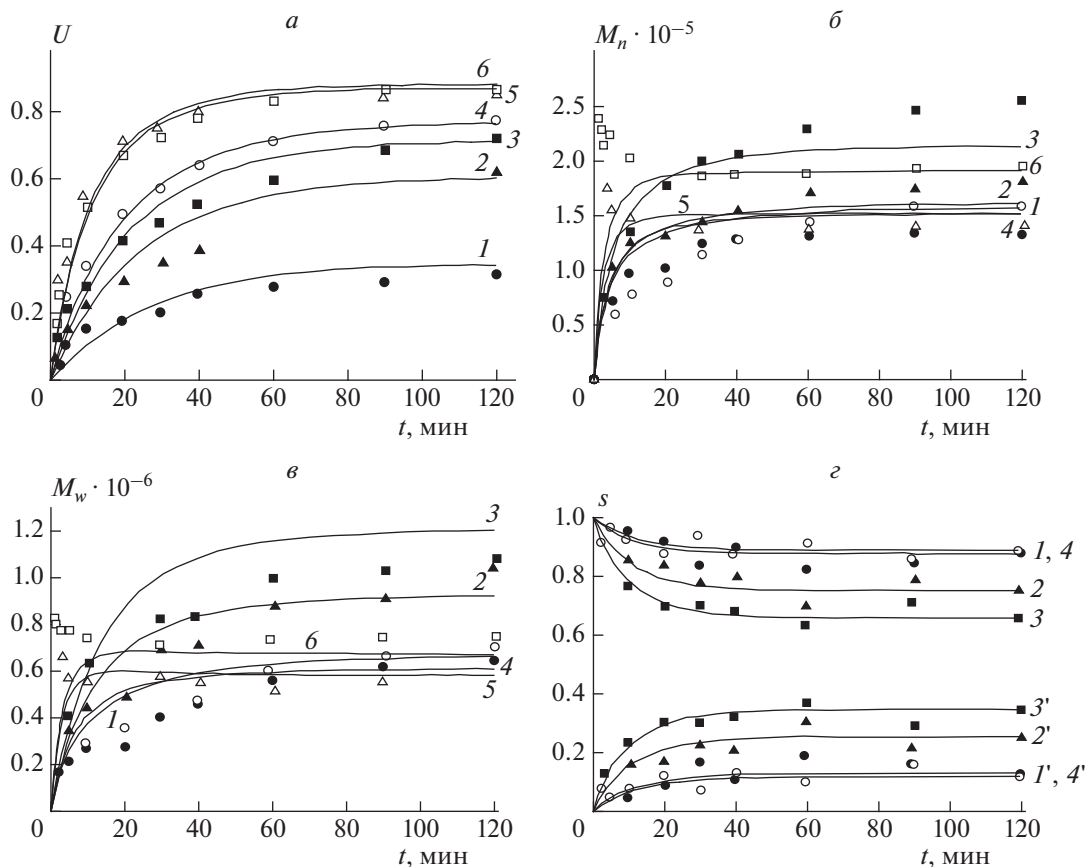


Рис. 3. Зависимости конверсии изопрена (а), среднечисленной (б) и среднемассовой (в) молекулярных масс изопренового каучука и относительных активностей центров роста цепей различных типов (г, цифры без штриха – активности центров роста цепей типов 1 и 1', цифры со штрихом – активности центров роста цепей типа 2) от времени полимеризации; 1–3 – способ 1; 4–6 – способ 2; $n = 0.75$ (1, ●), 1.45 (2, ▲), 1.63 (3, ■), 1.71 (4, ○), 1.95 (5, △), 2.43 (6, □); точки – эксперимент [2], линии – расчет по модели кинетики полимеризации.

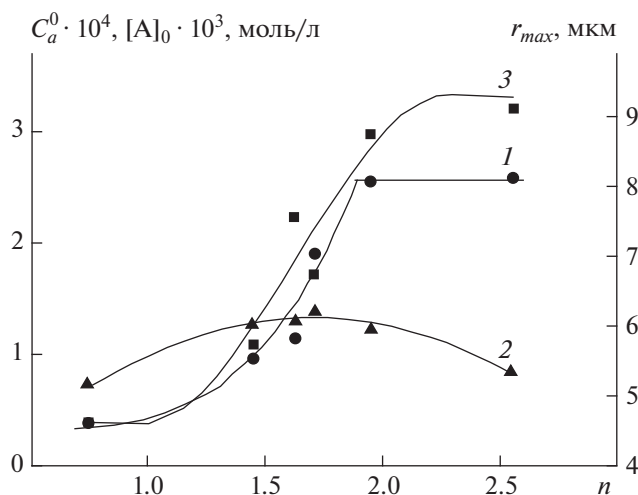


Рис. 4. Зависимости начальных концентраций C_a^0 центров роста цепей (1, ●, при $n \leq 1.71$ – тип 1, при $n > 1.71$ – тип 3), начальной концентрации триизоптилалюминия $Al(i-C_4H_9)_3$ (2, ▲), на который идет передача цепи, и радиуса полимер-катализаторных частиц (3, ■) от степени вхождения ROH (n) в комплекс $NdCl_3 \cdot nROH$; точки – расчет по модели кинетики полимеризации, линии – аппроксимация.

полимеризации (рис. 3а). При этом на зависимости начальной концентрации триизоптилалюминия, вступающего в передачу цепи, от n наблюдается максимум (рис. 4, кривая 2). Этот максимум соответствует $n = 1.7$ (рис. 4, кривая 2). Поэтому при возрастании $n > 1.7$ должно наблюдаться увеличение молекулярных масс изопренового каучука. Тем не менее наибольшей молекулярной массой обладает изопреновый каучук при $n = 1.63$ (рис. 3б и 3в). Это связано с тем, что центры роста цепей типа 3, существующие при $n > 1.7$, производят более низкомолекулярные цепи, чем центры роста цепей типа 2 (см. табл. 1).

Функции $x(r)$, представленные на рис. 5, являются решением уравнения (1). Согласно этому уравнению концентрация изопрена в каждом слое частицы определяется равенством скорости увеличения концентрации изопрена вследствие диффузии его молекул из внешних слоев полимер-катализаторной частицы во внутренние и скорости уменьшения концентрации изопрена из-за роста цепи. С возрастанием n увеличивается концентрация центров роста цепей, а значит, увеличивается скорость роста цепи и, как следствие, уменьшается равновесная концентрация изопрена (рис. 5). При этом уменьшается отношение скорости роста цепи к скорости передачи цепи на триизобутилалюминий. Этот фактор также способствует снижению молекулярной массы изопренового каучука с увеличением n .

Увеличение концентрации центров роста цепей с возрастанием n (рис. 4, кривая 1) приводит к уве-

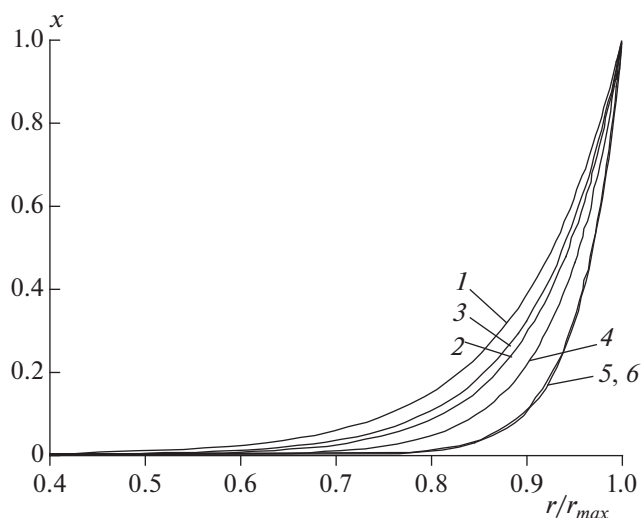


Рис. 5. Зависимость отношения концентрации изопрена в слое полимер-катализаторной частицы к концентрации изопрена на поверхности частицы от радиуса слоя частицы r на начальном этапе полимеризации изопрена; 1–3 – способ 1; 4–6 – способ 2; $n = 0.75$ (1), 1.45 (2), 1.63 (3), 1.71 (4), 1.95 (5), 2.43 (6).

личению радиуса полимер-катализаторных частиц (рис. 4, кривая 3), что дополнительно усиливает диффузионные ограничения и способствует более неравномерному распределению изопрена по радиусу полимер-катализаторных частиц, а также снижению молекулярных масс изопренового каучука.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе экспериментально показано, что возрастание степени n вхождения ROH в комплекс $NdCl_3 \cdot nROH$ от 0.75 до 2.43 приводит к увеличению скорости полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $NdCl_3 \cdot nROH-Al(i-C_4H_9)_3$ –пиперидин от 0.019 до 0.125 моль/л · мин. С помощью моделей кинетики образования комплекса $NdCl_3 \cdot nROH$ и кинетики полимеризации установлено, что это вызвано возрастанием концентрации центров роста цепей с $0.5 \cdot 10^{-4}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Кроме того, экспериментально показано, что при увеличении n от 0.75 до 1.63 значения среднечисленной, M_n , и среднемассовой, M_w , молекулярных масс изопренового каучука возрастают с $1.2 \cdot 10^5$ и $6 \cdot 10^5$ до $2.5 \cdot 10^5$ и $1.1 \cdot 10^6$, соответственно, а при дальнейшем увеличении n до 2.43 они снижаются до $1.2 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ соответственно. Такую зависимость удалось объяснить в рамках модели кинетики полимеризации, во-первых, влиянием n на диффузионные ограничения реакции роста цепи, вызванные адсорбцией полимерных цепей на поверхности частиц каталитической системы и формированием

полимер-катализаторных частиц, и, во-вторых, функционированием различных типов центров роста цепей при различных значениях n .

Работа выполнена в рамках государственного задания на 2017–2019 гг. (инициативный научный проект № 10.5548.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friebe L., Nuyken O., Obrecht W.* // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 204. P. 1.
2. *Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М.* // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. № 3. С. 69.
3. *Морозов Ю.В., Мингалеев В.З., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Монаков Ю.Б.* // *Докл. АН.* 2011. Т. 440. № 5. С. 643.
4. *Захаров В.П., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захарова Е.М.* // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 6. С. 965.
5. *Hooke R., Jeeves T.A.* // *J. ACM.* 1961. V. 8. № 2. P. 212.
6. *Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А.* // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. № 6. С. 967.
7. *Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Шелохнева Л.Ф., Полетаева И.А.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1998. Т. 40(А). № 11. С. 1741.
8. *Floyd S., Heiskanen T., Taylor T.W., Mann G.E., Ray W.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 33. № 4. P. 1021.
9. *Терещенко К.А., Зиганишина А.С., Захаров В.П., Улитин Н.В.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 5. С. 87.