УДК 544.47+544.42+678.762.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.19

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА НЕОДИМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДАМИ КОНВОЛЮЦИОННОЙ КИНЕТИКИ

© В. З. Мингалеев*, В. П. Захаров

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 60 66.

*Email: mingaleevvz@yanex.ru

В статье рассматривается конволюционная модель полимеризации 1,3-диенов под влиянием металлоорганических катализаторов. Показано, что кривая накопления полимера во времени может быть описана уравнением, содержащим свертку (конволюцию) функций, которая позволяет решать обратную задачу восстановления функции накопления активных центров. На примере полимеризации изопрена под действием неодимового катализатора показано хорошее соответствие результатов решения обратной задачи с экспериментальным определением концентрации активных центров методом дозированного ввода ингибитора.

Ключевые слова: лантанидные катализаторы, стереоспецифическая полимеризация, 1,4-цис-полиизопрен, кратковременная полимеризация, кинетика полимеризации, конволюция, интегральные преобразования.

Введение

Полимеризация под действием металлоорганических катализаторов является методом получения одних из самых крупнотоннажных полимеров – стереорегулярных полиолефинов и полидиенов. Высокий уровень коммерциализации этих полимеров стимулирует постоянное совершенствование технологии их получения, что предполагает глубокое знание кинетики всех элементарных реакций полимеризации.

Исследованию кинетики полимеризации под действием металлоорганических катализаторов посвящено огромное количество работ. Процесс накопления полимера и скорость полимеризации могут быть описаны простыми уравнениями формальной кинетики каталитических реакций [1–2]. Особенностью подавляющего большинства исследований кинетики каталитической полимеризации является приближение о мгновенности стадии инициирования, согласно которому все активные центры возникают одновременно. Это приближение может быть действительно адекватным, когда продолжительность инициирования много меньше временного шага, по которому ведется экспериментальное наблюдение за накоплением полимера и его ММР. Поэтому изучение быстрой стадии инициирования с целью установления закономерностей достижения действующей концентрации активных центров возможно при сокращении времени полимеризации.

В работах [3–8] проведены исследования кратковременной полимеризации. Сокращение времени полимеризации до миллисекундного интервала за счет применения известной в химии быстрых реакций методики stopped flow позволило исследовать закономерности протекания самых ранних этапов развития процесса. Однако в данных работах не

был сделан акцент на возможности применения метода stopped flow для анализа кинетики инициирования. Это может быть сделано экспериментально путем совмещения данного метода проведения полимеризации с известными кинетическими методами оценки концентрации активных центров [9]. При этом обработка экспериментальных данных может быть проведена с помощью методов конволюционной кинетики.

Известно, что использование такого интегрального преобразования, как свертка (конволюция), позволяет эффективно решать сложные дифференциальные уравнения и их системы, чего невозможно сделать с помощью традиционных методов. В работах [10–13] детально исследовано применение свертки в формальной кинетике простых и некоторых сложных химических превращений. При этом идеи конволюционной кинетики не использовались для математического описания формальной кинетики полимеризации.

Данная работа посвящена исследованию кинетики стадии инициирования при каталитической полимеризации 1,3-диенов с помощью экспериментальной методики stopped flow и решению обратной кинетической задачи на основе конволюционной модели полимеризации. В качестве объекта исследования рассматривается полимеризация изопрена под действием высокоактивного катализатора на основе изопропанольного комплекса хлорида неодима. Данный катализатор используется в промышленном получении каучука марки СКИ-5.

Экспериментальная часть

Все операции по приготовлению неодимового катализатора и проведению полимеризации проводили в атмосфере аргона. Растворитель очищали кипячением над металлическим натрием и перегон-

кой в присутствии $\text{Al}i\text{-Bu}_3$. Неодимовый катализатор $\text{NdCl}_3 \times n\text{i-PrOH-Al}i\text{-Bu}_3$ ($n=2.98$, $\text{Al}/\text{Nd}=12$) синтезировали в *n*-гептане. Изопрен перегоняли в присутствии $\text{Al}i\text{-Bu}_3$, затем – в присутствии не-больших количеств неодимового катализатора.

Кратковременную полимеризацию проводили методом stopped flow в *n*-гептане. Описание установки для проведения полимеризации, расчет среднего времени полимеризации, методы выделения и количественного определения полученных полимеров приведены в работах [14].

Определение концентрации активных центров в различные моменты кратковременной полимеризации основано на методе дозированного ввода ингибитора. В качестве ингибитора использовали свежеперегнанный циклопентадиен, который необратимо координируется на активном центре (переходном металле) и тем самым блокирует дальнейший рост цепи. При фиксированном времени полимеризации, которое задается определенной длиной цилиндрического реактора, реакционная смесь смешивалась с раствором циклопентадиена в *n*-гептане заданной концентрации. Концентрация активных центров определялась как предел концентрации циклопентадиена, при которой не происходит дальнейшего приращения массы полимера. Зависимость концентрации активных центров от времени может быть выражена как в единицах концентрации мономера (моль/л), так и в долях, для чего постоянное во времени значение концентрации принимается за единицу.

Результаты и их обсуждение

Функция накопления полимера во времени t с учетом протекания реакций иницирования и роста полимерных цепей может быть описана уравнением

$$U(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t F(\tau) a_{ps} (t - \tau) d\tau \right], \quad (1a)$$

где интеграл в экспоненте называется сверткой, или конволюцией, сокращенная запись которого имеет вид

$$U(t) = 1 - \exp[-F \otimes a_{ps}]. \quad (1b)$$

Функция $F(\tau)$ в (1) устанавливает вклад каждой порции активных центров в константу $a_{ps} = C_{ps} k_p$ (где C_{ps} – максимум концентрации активных центров при завершении иницирования; k_p – константа скорости реакции роста полимерной цепи) и определяется как

$$F(\tau) = \frac{dC_p(\tau)}{d\tau}. \quad (2)$$

Уравнение (1) обобщает случай мгновенного иницирования. Действительно, если $F(\tau) \rightarrow \delta(\tau)$, то в экспоненте (1) имеем свертку $\delta \otimes a_{ps}$. Поскольку несобственный интеграл от $\delta(\tau)$ по определению равен 1, уравнение (1) принимает обычный вид $U(t) = 1 - \exp[-a_{ps}(t)]$.

С другой стороны, если скорость иницирования не велика, но $k_p \rightarrow \infty$, то для первой порции активных центров $a_{p1} \rightarrow \infty$. Тогда $U(t) \rightarrow 1(t - \tau_1)$, или $U(t) \rightarrow H(t - \tau_1)$, где $H(t - \tau_1)$ – функция Хэвисайда.

Иными словами, при достаточно больших значениях k_p весь мономер будет израсходован первой порцией центров в самом начале полимеризации, и новые центры либо не образуются, либо им нечего полимеризовать.

При наличии экспериментальной функции $U(t)$ уравнение (1) позволяет решить обратную задачу. Для этого необходимо продифференцировать свертку по t

$$\frac{d(F \otimes f)}{dt} = \frac{d(-\ln[1 - U(t)])}{dt} = a_{ps} \int_0^t F(\tau) d\tau = a_{ps} C_p(t) \quad (3)$$

и, следовательно,

$$\frac{d(F \otimes f)}{a_{ps} H(t - \tau_s) dt} = C_p(t). \quad (4)$$

Таким образом, если условия эксперимента определяют чувствительность функции $U(t)$ к сдвигам $t - \tau$, то появляется возможность исследовать кинетические закономерности стадии иницирования. Если аналитический вид функции $F(\tau)$ не известен, то в результате решения обратной задачи (деконволюции) могут быть определена константа a_{ps} и функции $C_p(t)$. Рассчитанная функция $C_p(t)$ может быть далее использована для аппроксимации различными аналитическими решениями и соответственно для проверки кинетических гипотез.

На рис. показаны экспериментальные данные исследования кинетики кратковременной полимеризации изопрена под влиянием неодимового катализатора в виде зависимости концентрации (относительной) активных центров и выхода полимера от времени. Совмещение методов stopped flow и дозированного ввода ингибитора позволило получить кривую накопления активных центров $C_p(t)$ (рис.). Установлено, что иницирование завершается приблизительно в течение 0.7 с. При этом конечная молярная концентрация активных центров $C_{ps} = 0.08$ ммоль/л, это значение принято за единицу.

Рис. Накопление полимера $U(t)$ и активных центров $C_p(t)$ при кратковременной полимеризации изопрена под действием неодимового катализатора: $C_{Nd} = 1.3$ ммоль/л; $M_0 = 0.03$ моль/л; $C_{ps} = 0.08$ ммоль/л. Маркеры – экспериментальные данные, сплошная линия – результат деконволюции по формулам (3) и (4).

Из рис. видно, что на экспериментальной зависимости $U(t)$ прослеживается явный s-образный профиль. Результат деконволюции, т.е. решения

обратной задачи функции $C_p(t)$, показан на рис. (сплошная линия). Видно, что между экспериментальными данными и решением обратной задачи имеется хорошее соответствие. Анализ рассчитанной кривой $C_p(t)$ с учетом значения $C_{ps}=0.08$ ммоль/л показывает, что инициирование полимеризации изопрена протекает с константой $a_i=4.8$ с⁻¹. При этом константа для реакции роста составляет $a_{ps}=1.1$ с⁻¹.

Заключение

В данной работе рассмотрено разделение оси времени на интервалы $t-\tau$, на концах которых происходит инициирование полимеризации, а внутри – рост цепи. Это позволило записать уравнение для накопления полимера в форме свертки и решить обратную задачу, т.е. по известной из эксперимента функции накопления полимера установить кинетические закономерности стадии инициирования. Адекватность решения обратной задачи модели продемонстрирована на примере полимеризации изопрена под влиянием неодимового катализатора в кратковременном масштабе.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием АААА-А20-120012090024-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barabanov A. A., Sukulova V. V., Matsko M. A., Zakharov V. A. Kinetic features of ethylene polymerization over titanium-magnesium Ziegler-Natta catalysts: Effect of monomer concentration on the number of active centers and propagation rate constant // J. Molec. Catal. A: Chem. 2015. Vol. 396. Pp. 328–334.
2. Kissin Y. V. Active centers in Ziegler-Natta catalysts: Formation kinetics and structure // J. Catal. 2012. Vol. 292. Pp. 188–200.
3. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. Evaluation of the Initial Stages of Gas-Phase Ethylene Polymerizations with a SiO₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst // Macromol. React. Eng. 2009. Vol. 3. No. 1. Pp. 47–57.
4. Tioni E., Broyer J. P., Spitz R., Monteil V., McKenna T. Heat Transfer in Gas Phase Olefin Polymerization // Macromol. Symp. 2009. Vol. 285. No. 1. Pp. 58–63.
5. Tioni E., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. F. Influence of Reaction Conditions on Catalyst Behavior during the Early Stages of Gas Phase Ethylene Homo- and Copolymerization // Ind. & Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. No. 45. Pp. 14673–14684.
6. McKenna T., Tioni E., Ranieri M. M., Alizadeh A., Boisson C., Monteil V. Catalytic olefin polymerization at short times: Studies using specially adapted reactors // Can. J. Chem. Eng. 2013. Vol. 91. No. 4. Pp. 669–686.
7. Tioni E., Spitz R., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. Packed-bed reactor for short time gas phase olefin polymerization: Heat transfer study and reactor optimization // AIChE J. 2012. Vol. 58. No. 1. Pp. 256–267.
8. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. An experimental study on the early stages of gas-phase olefin polymerizations using supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts // Polym Eng Sci. 2011. Vol. 51. No. 2. Pp. 302–310.
9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 416 с.
10. Berberan-Santos M. N. Extending the Convolution Method: A General Integral Formalism for Chemical Kinetics. Application to Enzymatic Reactions // MATCH. 2010. Vol. 63. Pp. 603–622.
11. Berberan-Santos M. N. Mathematical basis of the integral formalism of chemical kinetics. Compact representation of the general solution of the first-order linear differential equation // J. Math. Chem. 2010. Vol. 47. Pp. 1184–1188.
12. Мингалеев В. З., Сагитов Д. Р., Япарова А. Г., Чирко К. С., Мингалеева Г. Р., Ионова И. А. Кратковременная полимеризация изопрена под действием титанового катализатора // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 394–400.

Поступила в редакцию 21.11.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.19

**A STUDY OF THE INITIAL STAGES OF ISOPRENE
POLYMERIZATION WITH NEODYMIUM CATALYST
BY CONVOLUTION KINETICS METHODS**

© V. Z. Mingaleev*, V. P. Zakharov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 60 66.

**Email: mingaleevvz@yanex.ru*

The authors of the article discuss a convolutional model of 1,3-dienes polymerization under the influence of organometallic catalysts. It is shown that the curve of polymer accumulation in time can be described by an equation containing convolution functions, which allows solving the inverse problem of restoring the accumulation function of active centers. By the example of isoprene polymerization under the action of a neodymium catalyst, it is shown that the results of solving the inverse problem are in good agreement with the experimental determination of the concentration of active centers by the dosed injection of an inhibitor.

Keywords: lanthanide catalysts, stereospecific polymerization, 1,4-cis-PI, short-time polymerization, polymerization kinetic, convolution, integral transforms.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Barabanov A. A., Sukulova V. V., Matsko M. A., Zakharov V. A. J. Molec. Catal. A: Chem. 2015. Vol. 396. Pp. 328–334.
2. Kissin Y. V. J. Catal. 2012. Vol. 292. Pp. 188–200.
3. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. Macromol. React. Eng. 2009. Vol. 3. No. 1. Pp. 47–57.
4. Tioni E., Broyer J. P., Spitz R., Monteil V., McKenna T. Macromol. Symp. 2009. Vol. 285. No. 1. Pp. 58–63.
5. Tioni E., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. F. Ind. & Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. No. 45. Pp. 14673–14684.
6. McKenna T., Tioni E., Ranieri M. M., Alizadeh A., Boisson C., Monteil V. Can. J. Chem. Eng. 2013. Vol. 91. No. 4. Pp. 669–686.
7. Tioni E., Spitz R., Broyer J. P., Monteil V., McKenna T. AIChE J. 2012. Vol. 58. No. 1. Pp. 256–267.
8. Machado F., Lima E. L., Pinto J. C., McKenna T. Polym Eng Sci. 2011. Vol. 51. No. 2. Pp. 302–310.
9. Chirkov N. M., Matkovskii P. E., D'yachkovskii F. S. Polimerizatsiya na kompleksnykh metalloorganicheskikh katalizatorakh [Polymerization on complex organometallic catalysts]. Moscow, 1976.
10. Berberan-Santos M. N. MATCH. 2010. Vol. 63. Pp. 603–622.
11. Berberan-Santos M. N. J. Math. Chem. 2010. Vol. 47. Pp. 1184–1188.
12. Mingaleev V. Z., Sagitov D. R., Yaparova A. G., Chirko K. S., Mingaleeva G. R., Ionova I. A. Kinetika i kataliz. 2017. Vol. 58. Pp. 394–400.

Received 21.11.2021.