

УДК 541.64:547.315.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ПОЛИЦЕНТРОВОМ ГАДОЛИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2024 г. Д. В. Стяжкин^{а,*}, В. М. Янборисов^б, Н. В. Плотникова^а, С. В. Колесов^а

^аУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, проспект Октября, 71

^бУфимский университет науки и технологий
450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32

*e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 20.08.2024 г.

При описании полицентровой ионно-координационной полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ решена обратная кинетическая задача для схемы процесса с медленным иницированием. Задачу определения числа активных центров полимеризации решали путем деконволюции экспериментальных ММР суперпозицией распределений Флори. Найдено, что в полимеризации участвует четыре типа активных центров, кинетическое различие которых в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров и константах скоростей протекающих на них реакций. Для каждого типа активных центров определены парциальные конверсии расходования мономера, константы скоростей иницирования, роста цепей и передачи на мономер.

DOI: 10.31857/S2308114724010113, EDN: MFOZCG

ВВЕДЕНИЕ

Полицентровость каталитических систем полимеризации 1,3-диенов — хорошо известное явление [1]. Она связана со сложностью химической и физической структуры комплексов переходных металлов, которые представляют собой активные центры (АЦ) роста цепей. Возможность одновременного сосуществования нескольких типов металлокомплексных АЦ, каждый из которых обладает собственной активностью в процессе полимеризации, проявляется как кинетическая неоднородность в том смысле, что каждый тип АЦ имеет свое соотношение констант скоростей роста и ограничение роста цепей (k_p/k_o) и соответственно формирует свою фракцию макромолекул с характерными для него средними молекулярными массами и ММР, которое должно описываться наиболее вероятной функцией Флори. Суперпозиция ММР всех фракций проявляется как более или менее широкое ММР полимера, образующегося на конкретной каталитической системе. Данные о числе типов АЦ, их концентрации и кинетических характеристиках (константах скоростей элементарных стадий) являются необходимой

информацией для определения путей управления процессом. В связи с этим вопросам идентификации кинетической схемы полимеризации и ее количественных характеристик, расчету ММР с помощью обработки экспериментальных результатов уделяется много внимания.

Для синтеза полиолефинов и стереорегулярных полидиенов под действием полицентровых ионно-координационных катализаторов ключевым моментом является вопрос не только определения числа типов АЦ, но и количественного описания кинетики полимеризации на каждом типе АЦ. Совокупность этих результатов дает адекватное представление о механизме процесса и значимых характеристиках получаемых полимеров — брутто-кинетики процесса полимеризации для любых степеней конверсии, динамике средних молекулярных масс и ММР. Для полиолефинов разработаны и успешно применяются методы моделирования, основанные на деконволюции экспериментальных широких ММР на их элементарные составляющие (распределения Флори), позволяющие определять число типов АЦ, производящих макромолекулы определенной длины [2–4], которые впоследствии

используются для определения констант скоростей в кинетической схеме полимеризации [5–7].

В исследованиях ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов разработан и успешно использован другой подход — решение обратной задачи формирования ММР с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [8, 9]. Он состоит в восстановлении функции распределения АЦ по соотношению скоростей обрыва и роста цепей, исходя из данных о суммарном ММР полимера. Впервые реализованный для случая полимеризации этилена на Ti-Mg катализаторах, данный подход позволил получить распределение АЦ по кинетической неоднородности в координатах $\psi(\ln\beta) - \ln M$, где $\psi(\ln\beta)$ — функция распределения по вероятности обрыва цепи [10]. При исследовании ионно-координационной полимеризации диенов метод регуляризации А.Н. Тихонова был использован для поиска функции $\psi(\ln\beta)$ из среднемассового ММР, получаемого методом ГПХ. Для этого функция $\psi(\ln\beta)$ разбивалась на определенное число элементарных гауссовых функций, площадь которых пропорциональна кинетической активности i -го АЦ ($\sim k_p C_i$). Подход применяли при исследовании кинетической неоднородности титановых, ванадиевых и лантанидных (неодимовых) каталитических систем [11–15].

Задача определения кинетических параметров для каждого типа АЦ решалась на основании модели разделения многоцентрового механизма полимеризационного процесса на одноцентровые, позволившей построить кинетические модели для каждого типа АЦ и решить обратную задачу определения констант и концентраций АЦ из их распределения по кинетической активности [12, 16, 17]. Решение хорошо описывает конверсионные зависимости и средние значения молекулярных масс, однако широкое полимодальное ММР полимера адекватно описать не удается.

В работе [18] при моделировании полимеризации бутадиена на полицентровом титановом катализаторе для идентификации кинетической схемы процесса и определения кинетических параметров экспериментальное ММР аппроксимировано суперпозицией распределений Флори, как в работах [2–4]. Прямую задачу моделирования полимеризации решали методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма [19, 20]. Показано, что для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов на полицентровых катализаторах недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных конверсионных зависимостей выхода полимера и зависимостей средних молекулярных масс от времени полимеризации. Требуется

также совпадение экспериментальных и расчетных ММР при всех временах полимеризации.

В настоящей работе аналогичный подход использован для описания кинетики полимеризации изопрена на полицентровой каталитической системе на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния $GdCl_3 \times n(i-C_3H_7OH) - Al(i-C_4H_9)_3$. Ее полицентровость показана решением обратной задачи формирования ММР с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [21, 22]. В настоящее время в литературе содержится крайне мало данных, касающихся гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3-диенов, при этом зачастую отмечается их более низкая активность по сравнению с неодимовыми катализаторами [23, 24] при одинаковой технологии приготовления. Вместе с тем содержание 1,4-*цис*-звеньев в получаемых полиизопренах составляет до 99.1%, что обеспечивает лучшие физико-механические показатели вулканизатов на его основе по сравнению с “неодимовым” каучуком [25]. Сведений о кинетическом анализе процесса полимеризации изопрена на гадолиниевых катализаторах на современном уровне в литературе нет, что и определило выбор цели исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол (ч.д.а., Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”) кипятили над металлическим натрием в течение 6 ч, затем перегоняли над триизобутилалюминием. Изопрен (техн., имп. 99% “Sigma-Aldrich”) очищали от стабилизатора, затем перегоняли над триизобутилалюминием и гадолиниевым катализатором. Метанол (х.ч. Акционерное общество “ВЕКТОН”) очищали простой перегонкой, изопропиловый спирт квалификации х.ч. (Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”) очищали простой перегонкой и абсолютировали. ТГФ квалификации ч.д.а. (техн., имп. “РусХим”) выдерживали над КОН, затем кипятили в присутствии КОН в течение 1 ч, далее — перегоняли; перегнанный ТГФ хранили в присутствии стабилизатора ионола. HCl квалификации х.ч. (Общество с ограниченной ответственностью “АО РЕАХИМ”), ионол (марка А, Акционерное общество “Химреактивснаб”), жидкий парафин квалификации х.ч. (Акционерное общество “ЛенРеактив”), триизобутилалюминий (раствор триизобутилалюминия в толуоле (высший сорт, Акционерное общество “Синтез-Каучук”), КОН квалификации ч.д.а. (Акционерное общество “ЛенРеактив”), гептан (эталонный Акционерное общество “ЛенРеактив”) использовали без дополнительной очистки. Аргон (высший сорт, с содержанием Ag не

Таблица 1. Временные зависимости выхода полимера и его молекулярно-массовых характеристик

t , мин	U , %	$\bar{P}_n \times 10^{-3}$	$\bar{P}_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	t , мин	U , %	$\bar{P}_n \times 10^{-3}$	$\bar{P}_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
7	5.1	3.6	17.3	4.8	80	70.4	2.6	18.8	7.1
15	9.9	4.2	20.9	4.9	90	77.2	3.8	21.2	5.6
30	24.5	4.3	22.0	5.1	100	79.0	3.0	18.4	6.0
40	39.7	2.8	21.5	7.5	110	82.5	3.9	21.0	5.3
50	47.2	3.8	21.5	5.7	140	90.3	2.8	17.5	6.2
60	56.7	2.7	18.4	6.7	160	92.9	3.5	20.5	5.9
70	61.9	3.0	20.1	6.8	180	95.1	3.0	18.4	6.1

менее 99.993%, “Linde”) очищали через систему колонок, заполненных прокаленными оксидом алюминия и хлористым кальцием.

Все операции проводили в атмосфере аргона. Растворитель и мономер хранили в сосудах Шленка. Хлорид гадолиния синтезировали путем кипячения оксида гадолиния в насыщенном HCl изопропиловом спирте. Полученный гексагидрат сушили на вакуумном насосе до постоянной массы.

Для приготовления каталитической системы использовали коллоидную дисперсию $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})$, которую получали следующим образом: кристаллогидрат $\text{GdCl}_3 \times m\text{H}_2\text{O}$ растворяли в кипящем изопропанол, подкисленном HCl, затем в полученный раствор добавляли по каплям гептан до полного выделения наноразмерных частиц сольвата. Выпавшие частицы промывали абсолютным изопропанолом и сушили под вакуумом.

Приготовление катализатора $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и проведение полимеризации изопрена осуществляли как в работе [26]. Условия полимеризации: $[\text{M}]_0 = 1.5$ моль/л, толуол, 25°C, $[\text{Gd}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_0 = 0.06$ моль/л. Выход полиизопрена определяли гравиметрически.

Молекулярные характеристики (M_w , M_n и $\bar{D}$) полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе “МАЭСТРО ВЭЖХ” с рефрактометрическим детектором (30 °C, элюент ТГФ, скорость элюирования 1.0 мл/мин). Систему колонок, три колонки SDV (стирол дивинильный сополимер: размер пор колонок 1000 Å–100000 Å–10000000 Å) калибровали по узкодисперсным полистирольным стандартам.

Анализы выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии и Регионального центра

коллективного пользования “Агидель” Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [26], кинетические зависимости полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ имеют s-образный вид, свидетельствующий о медленном иницировании полимеризации. Данные полимеризационного эксперимента приведены в табл. 1.

Широкие ММР ($\bar{D}$) наглядно свидетельствуют о полицентровости полимеризационного процесса.

Деконволюция ММР

Деконволюцию экспериментальных ММР, согласно работам [5, 27], провели в виде суперпозиции распределений Флори

$$\frac{dw}{d \log M}(M) \equiv W = \ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j \cdot \left(M / \bar{M}_n^j \right)^2 \cdot \exp \left(-M / \bar{M}_n^j \right),$$

где N – число типов АЦ.

При деконволюции экспериментального ММР, аппроксимации экспериментальной общей конверсии мономера, парциальных конверсионных зависимостей на каждом типе АЦ минимизировали соответствующие функционалы (Приложение).

Типичные результаты деконволюции на примере ММР при 60 мин полимеризации представлены на рис. 1. Сумма массовых долей Y^j фракций полимеров, полученных на АЦ j -типа, определенных в процедуре деконволюции, близка к единице (табл. 2). Это признак корректности

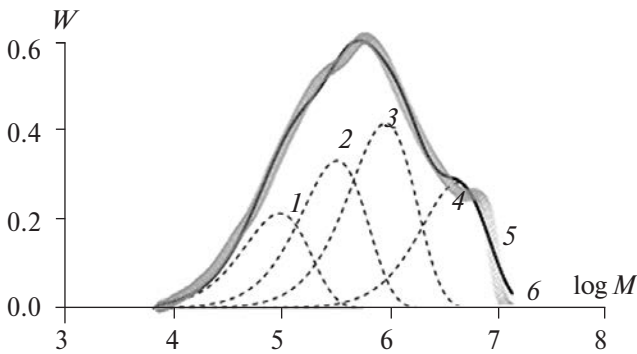


Рис. 1. Деконволюция при $N = 4$: 1–4 – парциальные распределения Флори, 5 – экспериментальное ММР, 6 – суперпозиционное ММР полиизопрена при 60 мин.

ММР при условии, что оно является суперпозицией распределений Флори с высоким значением коэффициента корреляции Пирсона. Проводили деконволюцию всех экспериментальных ММР при разном числе типов АЦ. Для наилучшего совпадения экспериментального и

Таблица 2. Сумма массовых долей фракций полимера (ΣY^j), коэффициент корреляции, среднеквадратичное отклонение

Число типов АЦ	ΣY^j	R^2	$S \cdot 10^2$
3	0.985	0.9797	2.8
4	1.003	0.9934	1.6
5	1.004	0.9943	1.5

Таблица 3. Парциальные величины для АЦ четырех типов

t , мин	U^j , %				$\bar{P}_n^j \times 10^{-3}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
7	0.9	1.7	1.6	0.9	1.1	3.4	7.8	29.3
15	1.5	2.9	3.0	2.6	1.0	3.5	7.8	29.7
30	3.6	6.5	7.8	6.8	1.1	3.4	7.6	30.7
40	5.9	10.0	13.0	10.7	0.8	2.8	7.3	31.6
50	6.9	12.1	16.0	12.7	0.9	2.9	7.2	32.2
60	9.8	15.2	19.0	12.9	0.7	2.4	6.7	30.6
70	9.1	14.4	21.7	16.6	0.8	2.6	6.7	29.0
80	10.0	17.1	25.8	17.6	0.6	2.1	6.2	29.1
90	12.0	19.1	25.4	21.5	0.9	2.9	7.0	30.2
100	11.0	19.8	30.2	19.0	0.6	2.0	6.2	28.6
110	13.5	21.3	26.1	22.8	1.0	3.1	7.1	30.2
140	13.2	22.4	34.7	20.8	0.6	2.1	6.3	27.9
160	13.7	22.9	32.8	24.1	0.8	2.8	7.2	30.1
180	15.1	24.8	33.8	21.9	0.7	2.5	7.0	29.1

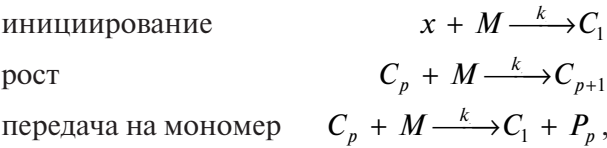
суперпозиционного ММР необходимо и достаточно число типов АЦ, равное 4 (табл. 2).

При этом парциальные среднечисленные степени полимеризации $\bar{P}_n = M_n/m_0$, где $m_0 = 68.12$ – моль-масса звена, практически не зависят от времени полимеризации (табл. 3), что свидетельствует о постоянном отношении скоростей реакции роста и обрыва цепей, характерном для реакции передачи цепи на мономер, и об отсутствии других реакций передачи цепи.

Аппроксимация общей конверсии в моноцентровом приближении

Аналогично работе [26] для моноцентровой модели полимеризации изопрена решили обратную задачу определения брутто-значений кинетических параметров. Эти значения необходимы для расчета общей концентрации мономера при аппроксимации парциальных зависимостей U^j и $\bar{P}_n^j$.

Кинетическая схема в моноцентровом приближении [26] имеет следующий вид:



где x – предреакционный центр; M – мономер; C_p – растущая “живая” цепь (АЦ); P_p – мертвая цепь; p – степень полимеризации; k_i , k_p , k_m – брутто-константы скоростей реакций инициирования, роста цепей и передачи цепи на мономер. Кинетической схеме соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[x]}{dt} &= -k_i[x][M] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_i[x][M] \\ \frac{d[M]}{dt} &= -k_p[C][M] - k_m[C][M] - k_i[x][M] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_m[C][M] \end{aligned} \tag{I}$$

с начальными условиями $[x](0) = [x]_0$, $[C](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C]$, $[P]$ – концентрация всех растущих и всех мертвых цепей.

При условии $k_p \gg k_m$ приближенным решением системы дифференциальных уравнений (I) являются следующие формулы для расчета концентрации мономера и конверсии:

$$\begin{aligned} [M](t) &\approx \\ &\approx [M]_0 \exp \left(\frac{k_p[x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p[x]_0 t \right) \end{aligned} \tag{1}$$

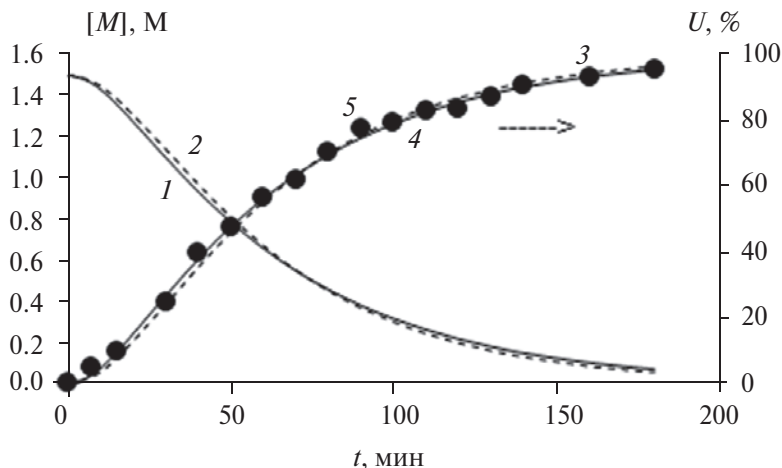


Рис. 2. Зависимость концентрации мономера (1, 2) и конверсии изопрена (3–5) от времени полимеризации: 1, 3 – решение системы дифференциальных уравнений; 2, 4 – расчет по формулам; 5 – эксперимент.

$$U(t) \approx 100 \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{k_p [x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p [x]_0 t \right) \right] \quad (2)$$

Экспериментальные данные для конверсионной зависимости (табл. 1) отлично аппроксимируются численным решением системы дифференциальных уравнений (I) (рис. 2, кривая 3) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9991$.

Результаты расчетов по приближенным формулам (1)–(2) близки к численному решению системы дифференциальных уравнений (I) в моноцентровом приближении (рис. 2) при таких значениях кинетических параметров: $[\text{предреакционный центр}]_0 = 3.7 \times 10^{-7}$ моль/л, $k_i = 4.4 \times 10^{-2}$, $k_p = 56000$ (моль/л) $^{-1}$ мин $^{-1}$ [26]. Впоследствии эти значения использовали при аппроксимации парциальных конверсий.

Аппроксимация парциальных зависимостей

Здесь необходимо учесть расход мономера при полимеризации на АЦ всех четырех типов (а не только при полимеризации на АЦ какого-либо типа). Соответственно для моноцентровой полимеризации изопрена на АЦ j -го типа система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[M^j]}{dt} &= -k_p^j [C^j] [M] - k_m^j [C^j] [M] - k_i^j [x^j] [M] \end{aligned} \quad (\text{Ia})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_m^j [C^j] [M],$$

где $[x^j]$, $[C^j]$ – концентрация предреакционного центра и АЦ j -го типа, $[M^j]$ – парциальная концентрация мономера. Текущую общую концентрацию мономера $[M]$ рассчитывали по формуле (6), а парциальную конверсию вычисляли по формуле $U^j = 1 - [M^j]/[M]_0$.

При аппроксимации “деконволюционных” зависимостей $U(t)$ и $\bar{P}_n^j(t)$ решением системы дифференциальных уравнений (Ia) искомыми кинетическими параметрами являются: $[x^j]_0$ – начальная концентрация предреакционного центра j -го типа и k_p^j , k_i^j , k_m^j – константы скоростей реакций, протекающих с участием АЦ j -го типа. Для успешного решения обратной задачи определения кинетических параметров необходимо задать адекватные стартовые значения этих параметров. В первую очередь для наиболее значимого параметра – константы скорости реакции роста цепей.

Представляется правильным начать с четвертого типа АЦ, производящих макромолекулы максимальной длины. По методике, описанной в работе [28], оценили константу скорости роста цепей, исходя из максимальной степени полимеризации $p_{\max}$ экспериментального ММР при наименьшем экспериментальном времени полимеризации 7 мин.: $M_{\max} \approx 10^7$, $p_{\max} = 10^7/68.12 \sim 150000$. Степень полимеризации при росте одной макроцепи при условии ее активности с самого начала равна $p \approx [M]_0 k_p t$ [29]. Отсюда минимальное значение константы скорости реакции роста цепей $k_p^{\min} > p_{\max} / ([M]_0 t)$: $k_p^4 = 150000/(1.5 \times 7) \approx$

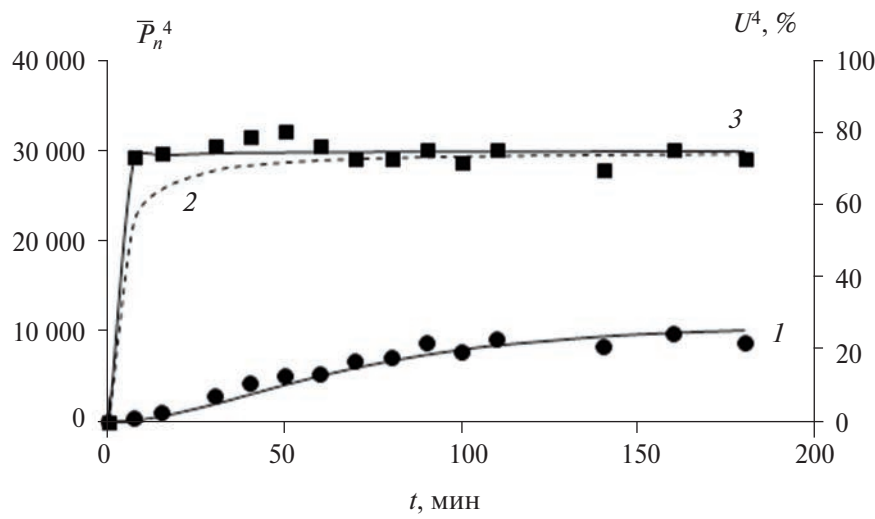


Рис. 3. Парциальная конверсия изопрена (*I*) и среднечисленная степень полимеризации полиизопрена при $k_p^4 = 15000$ (2) и $150000 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$ (3).

$\approx 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. И это без учета реакции передачи цепи. С учетом реакции передачи цепи минимальное значение k_p^4 следует увеличить примерно в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. Покажем это. Задавая $k_p^4 = 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$ и, варьируя [предреакционный центр] $_0^4$, k_i^4 , k_m^4 , в результате аппроксимации $U^4(t)$ и $\bar{P}_n^4(t)$ получили следующие значения кинетических параметров: $k_m^4 = 0.5$, $k_i^4 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$, [предреакционного центра] $_0^4 = 4.35 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$. При этих значениях кинетических параметров парциальная конверсия $U^4(t)$ описывается точно, а среднечисленная степень полимеризации неудовлетворительно (рис. 3, кривая 2).

Это связано с тем, что расчетное ММР (рис. 4, кривая 2) отличается от распределения Флори (рис. 4, кривая 1) и является более

узким: $\bar{D} = 1.91$. По значению полидисперсности, поведению зависимости $\bar{P}_n(t)$ (рис. 3) и расчетному ММР сделали вывод, что значение $k_p^4 = 15000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$ не обеспечивает соответствия расчетных и экспериментальных данных. В связи с этим с учетом реакции передачи цепи на мономер стартовое минимальное значение k_p^4 увеличили в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{мин}^{-1}$. При этом значении k_p^4 модельное ММР является распределением Флори (рис. 4, кривая 3).

Далее провели аппроксимацию парциальной конверсии мономера $U^4(t)$ решением системы дифференциальных уравнений (Ia) в приближении моноцентральной полимеризации, фиксируя k_m^4 и варьируя [предреакционного центра] $_0^4$, k_p^4 , k_i^4 . Затем аппроксимировали зависимость $\bar{P}_n^4(t)$ решением системы дифференциальных

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации изопрена на АЦ разного типа

Тип АЦ	[Предреакционный центр] ₀ × 10 ⁷ , моль/л	$k_i \times 10^2$	$k_p \times 10^{-3}$	k_m
		(моль/л) ⁻¹ мин ⁻¹		
“Деконволюционные” параметры				
1	1.7	1.4	30	36
2	1.2	3.9	40	14
3	1.8	2.4	48	6.9
4	0.3	2.4	202	6.7
Аппроксимация ММР				
1	1.7	1.4	27	34
2	1.2	4.0	39	15
3	1.7	2.8	52	8.0
4	0.4	2.7	143	4.9

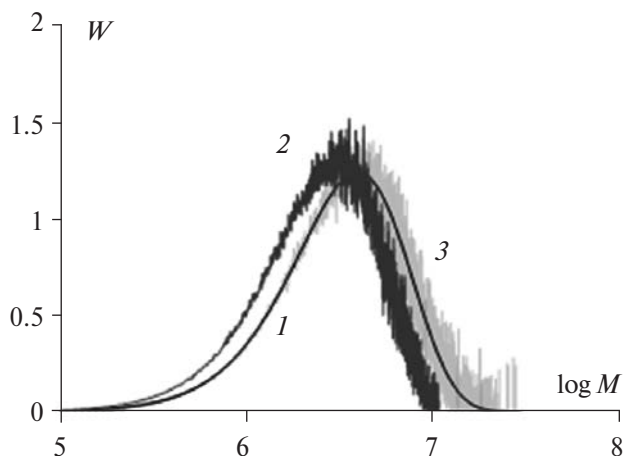


Рис. 4. Распределение Флори (1) и модельные ММР после 7 мин полимеризации при $k_{p4} = 15000$ (2) и $150000 \text{ M}^{-1}\text{мин}^{-1}$ (3).

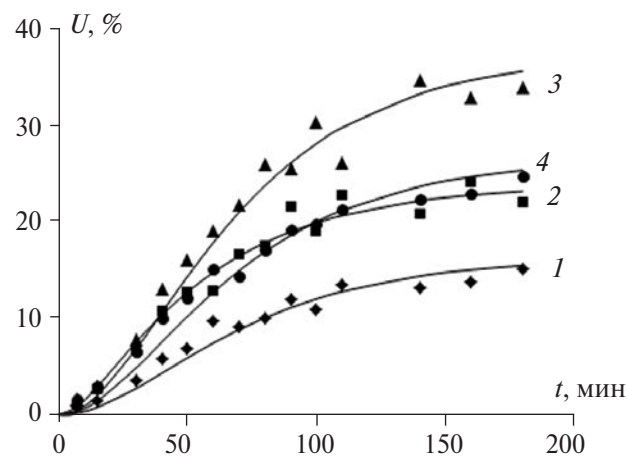


Рис. 5. Зависимость парциальных конверсий изопрена на АЦ типов 1–4 от времени полимеризации. Точки – “деконволюционные” значения, линии – аппроксимация.

уравнений (Ia), варьируя только k_m^4 . Аналогичные процедуры провели для других парциальных зависимостей. Полученные “деконволюционные” кинетические параметры (табл. 4) позволяют адекватно описать парциальные зависимости $U^j(t)$ и $\bar{P}_n^j(t)$ (рис. 5).

Определение кинетических параметров полицентровой полимеризации

Кинетическая схема полицентровой полимеризации в исследуемой системе аналогична схеме реакций, описанной в работе [18] для полимеризации бутадиена:



где x^j – предреакционный центр j -го типа; M – мономер; C_p^j – растущая “живая” цепь на АЦ j -го типа; p – степень полимеризации; P_p – мертвая цепь; k_i^j, k_p^j, k_m^j – константы скоростей реакций инициирования, роста цепей, передачи цепи на мономер на АЦ j -го типа, $j = 1-4$ – номер АЦ. Приведенной схеме реакций соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \end{aligned} \quad (\text{II})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 \left(-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \right) \\ \frac{d[P]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] \end{aligned}$$

с начальными условиями $[x]^j(0) = [x]_0^j$, $[C](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C]$ – концентрация живых цепей любой длины, $[P]$ – концентрация всех мертвых цепей. Соответственно приведенной выше схеме реакций моделировали полицентровую полимеризацию изопрена на АЦ четырех типов. Использование “деконволюционных” параметров, полученных при аппроксимации парциальных конверсий (табл. 4), позволило сразу хорошо описать конверсию мономера, средние степени полимеризации, а также полидисперсность полимера и ММР (табл. 5).

Далее провели аппроксимацию всех ММР суперпозицией распределений Флори, рассчитанной в ходе решения системы дифференциальных уравнений (II). При этом минимизировали функционал (4) (Приложение 1) при варьировании всех 16-ти параметров: [предреакционный центр] $_0^j$, k_p^j , k_i^j , k_m^j . В качестве стартовых значений использовали “деконволюционные” значения, которые в результате аппроксимации ММР изменились незначительно (табл. 4). Данные значения параметров использовали для расчета зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$ (рис. 6) при решении системы дифференциальных уравнений (II). Расчетные функции сравнивали с экспериментальными данными, вычисляя коэффициент корреляции Пирсона R^2 , среднее квадратичное отклонение S и относительную погрешность δ .

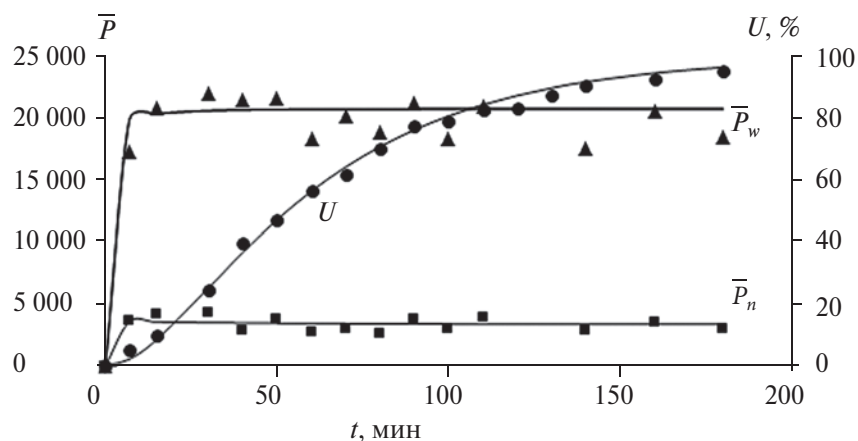


Рис. 6. Зависимость конверсии изопрена и средних степеней полимеризации полиизопрена от времени полимеризации. Точки — эксперимент, линии — решение системы дифференциальных уравнений.

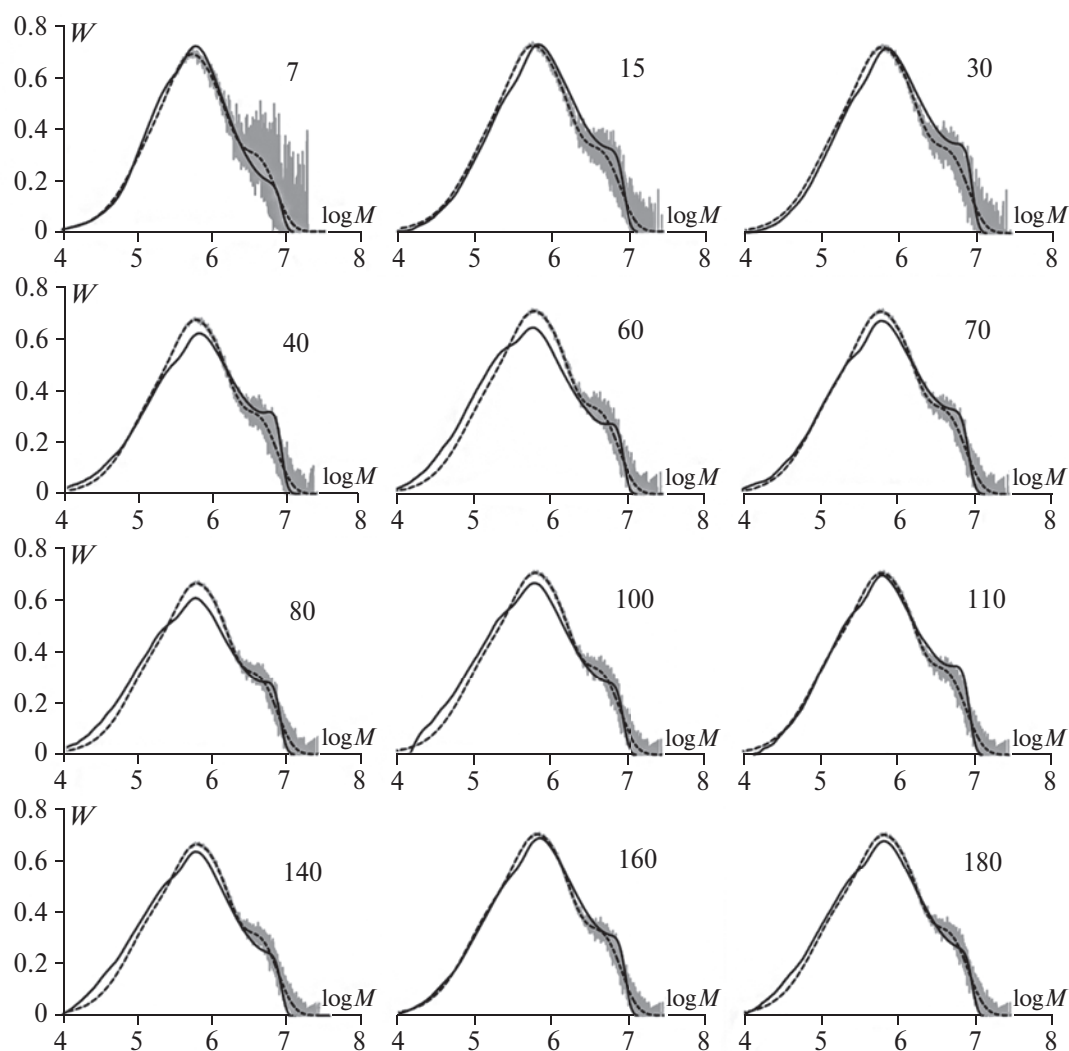


Рис. 7. ММР полиизопрена при времени полимеризации 7 (1), 15 (2), 30 (3), 40 (4), 60 (5), 70 (6), 80 (7), 100 (8), 110 (9), 140 (10), 160 (11) и 180 мин (12). Черные линии — эксперимент, пунктир — аппроксимация, серые линии — метод Монте-Карло.

Таблица 5. Статистические показатели совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей

Параметр	R^2	S	δ , %
“Деконволюционные” параметры			
U	0.9991	2.8	4
$\bar{P}_n$	0.9637	570	16
$\bar{P}_w$	0.9920	2400	8
D	0.9673	1.31	12
ММР	0.9952	2.90×10^{-2}	7
Аппроксимация ММР			
U	0.9991	2.0	3
$\bar{P}_n$	0.9638	570	16
$\bar{P}_w$	0.9921	1700	6
D	0.9674	1.25	10
ММР	0.9961	2.84×10^{-2}	7

Отметим, что никакую аппроксимацию зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$ и $D(t)$ при расчетах полицентровой полимеризации не проводили, а осуществляли только аппроксимацию ММР. Наконец, провели моделирование полимеризации методом Монте-Карло (рис. 7). Совпадение модельных и экспериментальных данных хорошее, погрешности невелики (табл. 5). Необходимо отметить, что проведение аппроксимации ММР суперпозицией распределений Флори полностью легитимно только в случае отсутствия других реакций передачи цепи, кроме передачи цепи на мономер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризация изопрена, осуществляемая на каталитической системе $\text{GdCl}_3 \times n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ является кинетически неоднородной, что обусловлено полицентровостью самой каталитической системы, включающей четыре типа АЦ. Процесс полимеризации описывается кинетической схемой, учитывающей стадию медленного инициирования реакции роста цепей. Для совпадения расчетных и экспериментальных конверсионных зависимостей средних степеней полимеризации и ММР в кинетической схеме достаточно учесть только стадию ограничения роста цепей передачей на мономер. Полицентровость, т.е. кинетическое различие АЦ в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров ($[\text{предреакционный центр}]_0$), константах скоростей инициирования роста, роста цепей и передачи на мономер. Более

всего АЦ различаются между собой по константам скоростей роста и передачи цепи на мономер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-20024, <https://rscf.ru/project/23-13-20024/>).

Приложение

При деконволюции экспериментальных ММР $W(M) \equiv \frac{dwt}{d \log M}(\log M)$ для каждого ММР, полученного при определенном времени полимеризации, минимизировали функционал

$$F(Y^j, \bar{M}_n^j) = \sum_i \left[W(M_i) - \ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j \cdot \left(\frac{M_i}{\bar{M}_n^j} \right)^2 \times \exp \left(-\frac{M_i}{\bar{M}_n^j} \right) \right]^2 \quad (1)$$

и определяли парциальные среднечисленные массы $\bar{M}_n^j$ и доли мономера Y^j , запolyмеризованного на активных центрах полимеризации (АЦ) j -го типа. Суммирование по индексу i проводили по всем экспериментальным точкам ММР, N — число типов АЦ.

При аппроксимации экспериментальной общей конверсии мономера $U^{\text{эксн}}(t)$ решением системы дифференциальных уравнений $U(t)$ минимизировали функционал

$$F([x]_0, k_i, k_p) = \sum_{i=1}^n \left[U_i - U_i^{\text{эксн}} \right]^2, \quad (2)$$

где $[x]_0$ — общая начальная концентрация предреакционного центра; k_i , k_p — брутто константы скорости реакций инициирования и роста цепей; $U_i, U_i^{\text{эксн}}$ — расчетное и экспериментальное значения конверсии в момент времени t_i ; n — число экспериментальных точек. Фиксировали значение $k_p = 56000 \text{ M}^{-1}\text{мин}^{-1}$, определенное в работе [1], и варьировали $[x]_0$ и k_i .

При аппроксимации парциальных конверсионных зависимостей $U^j(t)$ решением системы дифференциальных уравнений $U(t)$ минимизировали функционал

$$F([x]_0^j, k_i^j, k_p^j) = \sum_{i=1}^n \left[U_i - U_i^j \right]^2, \quad (3)$$

варьируя для АЦ каждого типа начальные концентрации предреакционного центра $[x]_0^j$ и кон-

станты скоростей реакций инициирования k_i^j и роста цепей k_p^j . Парциальную конверсию мономера при полимеризации на АЦj-го типа вычисляли по формуле

$$U^j(t) = Y^j \cdot U^{\text{экс.}}(t),$$

($U^{\text{экс.}}(t)$ — общая экспериментальная конверсия за время полимеризации t).

При решении обратной задачи определения кинетических параметров полицентровой полимеризации путем аппроксимации нескольких экспериментальных ММР $W(t, M)$ искали минимум функционала:

$$F([x]_0^j, k_i^j, k_p^j, k_m^j) = \sum_t \sum_i \left[-\ln 10 \sum_{j=1}^N Y^j(t) \cdot \left(M_i / \overline{M}_n^j(t) \right)^2 \times \exp \left(-M_i / \overline{M}_n^j(t) \right) \right]^2, \quad (4)$$

где $\overline{M}_n^j(t)$ — парциальные среднечисленные массы в момент полимеризации t и доли мономера $Y^j(t)$ рассчитывали при решении системы дифференциальных уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev N. Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Keterogenety / Ed. by G.E. Zaikov. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
2. Soares J.P.B. // Chem. React. Eng. 2001. V. 51. P. 3931.
3. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 206.
4. Hornchaiya Ch., Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Mehdiabadi S. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 6. P. 1.
5. Chen K., Mehdiabadi S., Liu B., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 6. P. 206.
6. Touloupidis V., Albrecht A., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 2. P. 1.
7. Мануйко Г.В., Бронская В.В., Аминова Г.А., Малышева К.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2022. Т. 23. № 9. С. 28.
8. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
9. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Spivak S.I., Monakov Yu.B. // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 1–2. P. 1.
10. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
11. Sigaeva N.N., Shirokova E.A., Mullagaliev I.R., Ionova I.A., Budtov V.P., Monakov Yu.B. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 8. P. 831.
12. Абдулова Э.Н., Максюткова Э.Р., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 48.
13. Usmanov T.S., Saitova F.F., Ionova I.A., Glukhov E.A., Gareev A.R., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I.Sh., Monakov Yu.B. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 1. P. 1.
14. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Ionova I.A., Musin A.A., Urmancheev S.F., Berlin A.A., Monakov Y.B. // Polymer Science B. 2008. V. 50. № 11–12. P. 351.
15. Monakov Yu.B., Zaharov V.P., Mingaleev V.Z., Taybulatov P.A. // Polym. Yearbook. V. 24. № 9. P. 149.
16. Usmanov T.S., Maksyutova E.R., Gataullin I.K., Spivak S.I., Usmanov S.M. Monakov Yu.B. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 2. P. 79.
17. Абдулова Э.Н., Гиззатова Э.Р., Мингалеев В.З., Захаров В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 4. С. 108.
18. Stiazhkin D.V., Plotnikova N.V., Kolesov S.V., Mingaleev V.Z. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 2. P. 238.
19. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. // Матем. моделирование. 2010. Т. 22. № 3. С. 15.
20. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В. // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. № 4. С. 3.
21. Мустафина С.А., Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2020. № 4 (42). С. 138.
22. Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu. // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 3. P. 423.
23. Левковская Е.И., Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дроздов Б.Т., Васильев В.А. // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 12.
24. Nasyrov I.S., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Zakharova E.M., Vasil'ev V.A., Zakharov V.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 6. P. 741.
25. Ren W., You F., Zhai J., Kang X., So Y-M., Shi X. // Macromolecules. 2022. V. 55. № 23. P. 10640.
26. Stiazhkin D.V., Plotnikova N.V., Yanborisov V.M., Zakharova E.M., Mingaleev V.Z., Kolesov S.V., Zaharov V.P. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 5. P. 480.
27. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. Формирование молекулярно-массового распределения при полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем. Уфа: Уфимская гос. академия экономики и сервиса, 2012.
28. Янборисов В.М. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2021. Т. 24. № 2. С. 28.
29. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.