

УДК 541.64:547.315.2

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА¹

© 2008 г. В. З. Мингалеев*, В. П. Захаров**, И. А. Ионова*, А. А. Мусин**,
С. Ф. Урманчеев***, Ал. Ал. Берлин****, Ю. Б. Монаков*, **

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

***Институт механики Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

****Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.11.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации бутадиена на титановом катализаторе способствует последовательному увеличению скорости реакции с повышением содержания полимера. Независимо от вязкости реакционной смеси наблюдается значительное понижение концентрации активного центра, производящего низкомолекулярную фракцию ПБ, и сужение ММР. Распределение по реакционной способности активных центров определяется гидродинамическим воздействием и не зависит от возрастающей вязкости реакционной смеси. Это свидетельствует о незначительной роли вязкости, а следовательно, и диффузионных ограничений, на распределение центров полимеризации по вероятности роста полимерной цепи.

Полидиены, синтезируемые на катализаторах Циглера–Натта, как правило, имеют широкое ММР. В общем случае уширение ММР рассматривают как следствие нескольких факторов, ключевыми из которых являются диффузионные ограничения, распределение глобул по размерам и активных центров (АЦ) полимеризации по реакционной способности [1, 2].

В работах [3–6] проанализирован вклад в полидисперсность полимера распределения АЦ по вероятности обрыва полимерной цепи, т.е. кинетической неоднородности АЦ. Каждый центр

производит фракцию полимера определенной ММ с наиболее вероятным распределением Флори. Для анализа типового набора центров роста макромолекул предложена методика, основанная на численном решении некорректно поставленной задачи в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода методом регуляризации А.Н. Тихонова. Показано, что циглеровские катализитические системы характеризуются наличием нескольких типов АЦ при сравнительно небольших конверсиях, т.е. катализатор изначально кинетически неоднороден.

В свою очередь авторами работы [7] установлено, что по мере протекания полимеризации изопрена на титановом катализаторе наблюдается понижение скорости процесса, что связано с возрастанием вязкости реакционной смеси. Очевидно, что интенсификация перемешивания в этом случае будет играть существенную роль.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32240), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов”.

E-mail: mingaleevvz@rambler.ru (Мингалеев Вадим Закирович).

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей полимеризации бутадиена на кинетически неоднородном катализаторе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ при локальном увеличении уровня турбулентного перемешивания на протяжении полимеризационного процесса.

Для решения поставленной цели проведен сравнительный анализ закономерностей протекания полимеризации в стандартных условиях (смешение реагентов проводится непосредственно в реакционной емкости при медленном перемешивании на протяжении всей реакции) с процессом, протекающим в условиях интенсификации турбулентного перемешивания реакционной смеси при различной конверсии мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении эксперимента создавали условия, исключающие присутствие влаги и примесей, дезактивирующих катализитический комплекс. Катализитический комплекс готовили "отдельно" с выдержкой при 0°C в течение 30 мин. Концентрация катализатора $c_{\text{Ti}} = 3 \text{ ммоль/л}$, начальная концентрация мономера $c_m^0 = 1.5 \text{ моль/л}$. Состав катализитического комплекса соответствовал мольному соотношению $\text{Al} : \text{Ti} = 1.4$, при котором наблюдаются максимумы активности (выхода ПБ) и 1,4-цис-стереоспецифичности катализатора.

Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь осуществляли в шестисекционном трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции [8–10]. Турбулентное перемешивание проводили на стадии формирования реакционной смеси, когда в турбулентном реакторе смешивали катализитический комплекс и раствор мономера. В этом и во всех остальных рассмотренных в настоящей работе случаях турбулентного перемешивания среднее время пребывания реагентов в зоне смешения составляло 2–3 с. В результате гидродинамическое воздействие при смешении растворов катализатора и мономера происходит практически при нулевом времени полимеризации ($t_n = 0$ мин) и отсутствии полимера. Для интенсификации перемешивания при различном содержании полибутадиена и, как следствие, вязкости, реакционную смесь подвергали гидродинамическому воздействию посред-

ством однократной циркуляции через трубчатый турбулентный аппарат в момент времени 5, 7, 10, 15 и 20 мин от начала полимеризации, протекавшей до этого в стандартных условиях, после чего процесс проводили при медленном перемешивании. Все эксперименты проводили при 25°C .

Скорость полимеризации оценивали численным дифференцированием функции выхода полимера от времени. Турбулентное перемешивание в определенный момент времени процесса определяет скачкообразное увеличение его скорости. Для анализа влияния турбулентного перемешивания в процессе полимеризации на ее скорость рассчитывали прирост скорости процесса Δw , т.е. разницу между максимальным значением скорости при турбулентном перемешивании и соответствующей величиной скорости при стандартном способе проведения полимеризации.

Кинематическую вязкость реакционной смеси определяли на вискозиметре ВПЖ-2. Значения M_n , M_w и ММР полибутадиена находили методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters" при $80 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, растворитель толуол, скорость элюирования 1 мл/мин. Хроматограф калиброван по узким ($M_w/M_n = 1.1$) ПС-стандартам. Погрешность метода 15–20%; вводили поправку на приборное уширение.

Микроструктуру образцов ПБ оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии на приборе "Shimadzu" в области 600 – 1100 cm^{-1} . В качестве аналитических использовали полосы поглощения 735 , 910 , 965 cm^{-1} , соответствующие наличию в полимере 1,4-цис-, 1,2- и 1,4-транс-звеньев соответственно. Оптическую плотность аналитических полос определяли методом базовых линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе кривых ММР было рассчитано распределение АЦ по кинетической активности согласно математическим моделям, рассмотренным в работах [3, 4, 6]. При стандартном способе ведения процесса катализитическая система уже при малых конверсиях характеризуется наличием четырех типов АЦ, производящих фракции полимера определенной молекулярной массы (рис. 1): $\ln M = 9.2$ – 10.4 (тип I), 11.2 – 11.4 (тип II), 12.9 – 13.2 (тип III) и 14.1 – 14.7 (тип IV). Видно, что при увеличении времени полимеризации, а следователь-

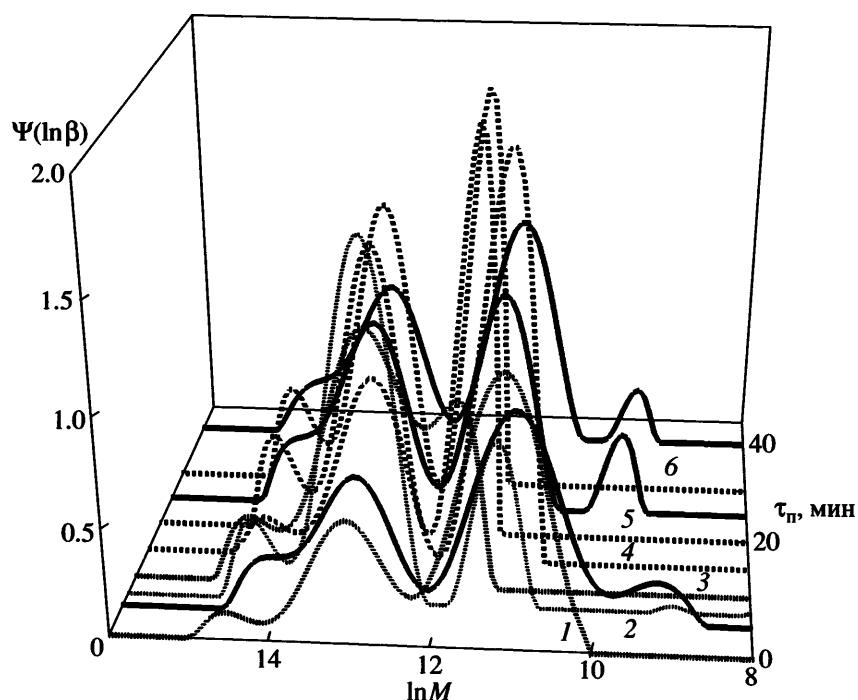


Рис. 1. Распределение АЦ полимеризации бутадиена по реакционной способности при стандартном способе ведения процесса (сплошная линия) и при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь (пунктире) при 0 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 мин (6).

но, и вязкости полимеризационной смеси при стандартном способе перемешивания число типов АЦ и наиболее вероятное значение молекулярной массы ПБ, формирующегося на определенных типах центров, не изменяются.

Гидродинамическое воздействие в начальный момент полимеризации, когда в системе практически отсутствует полимер, способствует исчезновению первого типа АЦ, на которых образуется самая низкомолекулярная фракция ПБ. Аналогичное изменение наблюдается при интенсификации турбулентного перемешивания реакционной смеси при фиксированной конверсии.

Проведен расчет кинетических параметров для каждого типа АЦ, согласно полицеントровой кинетической схеме полимеризации, рассмотренной в работе [5]; результаты сведены в табл. 1. При стандартном способе ведения процесса концентрация АЦ различных типов, а следовательно, и их общая концентрация практически не изменяются в изученном диапазоне времени полимеризации (табл. 1). Гидродинамическое воздействие приводит к перераспределению концентраций АЦ между разными типами.

Так, вследствие турбулентного перемешивания на стадии формирования реакционной смеси концентрация АЦ типа II увеличивается в 22 раза, что соответствует росту суммарной концентрации всех центров. При воздействии на смесь, содержащую различное количество полимера, общая концентрация АЦ не изменяется, хотя также отмечено некоторое повышение концентрации АЦ типа II (табл. 1). Гидродинамическое воздействие в процессе полимеризации, а также на начальной стадии смешения компонентов реакционной смеси не оказывает существенного влияния на концентрацию центров роста типов III и IV, на которых образуются высокомолекулярные фракции ПБ. Концентрация этих типов АЦ сравнительно невелика и составляет порядка $\sim 10^{-6}$ и $\sim 10^{-7}$ моль/л соответственно.

Кинетические константы для каждого типа АЦ остаются постоянными при изменении гидродинамических условий полимеризации (табл. 1). Перераспределение концентрации АЦ между различными типами должно приводить к изменению наблюдаемых констант элементарных стадий процесса, являющихся среднеарифметическими величинами от типового набора центров

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (расчет по методике [5])

τ_p , мин	$c_{a,1} \times 10^6$	$c_{a,2} \times 10^6$	$c_{a,3} \times 10^6$	$c_{a,4} \times 10^6$	$\Sigma c_a \times 10^6$	$k_{p,1}$	$k_{p,2}$	$k_{p,3}$	$k_{p,4}$	$k_{a,1}$	$k_{a,2}$	$k_{a,3}$	$k_{a,4}$	$k_{m,1}$	$k_{m,2}$	$k_{m,3}$	$k_{m,4}$
Стандартный способ проведения полимеризации																	
0	92	10	5.8	0.76	108.5	25	60	530	2040	55	50	31	0.7	1.10	1.2	0.3	0.02
5	90	12	5.5	0.78	108.2												
7	87	9.5	5.2	0.74	102.4												
10	93	13	6	0.79	112.7												
15	91	11	5.4	0.72	108.1												
20	89	9.7	5.6	0.73	105.0												
Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси при различном содержании полимера																	
0	—	220	6	0.62	226.8	—	62	532	2045	—	50	32	0.7	—	1.2	0.3	0.02
5	—	98	6	0.6	104.6												
7	—	101	6	0.70	107.8												
10	—	100	6.7	0.6	107.3												
15	—	99	7	0.7	106.7												
20	—	101	6	0.6	108.0												

Примечание. $c_{a,i}$ – концентрация АЦ i -го типа (моль/л); Σc_a – общая концентрация (моль/л) АЦ; $k_{p,i}$ – константы скорости реакции роста полимерной цепи на i -м АЦ (л/мольмин); $(k_{a,i}, k_{m,i}) \times 10^2$ – константы скорости реакций передачи цепи на алюминийорганическое соединение и мономер соответственно (л/моль мин). Кинетические константы усреднены по времени τ_p .

полимеризации, функционирующих в системе. Как видно из рис. 2, при стандартном способе ведения процесса константа скорости реакции роста полимерной цепи остается практически постоянной на всем изученном временном интервале полимеризации. Сопоставимое значение имеет константа скорости реакции роста цепи при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь на стадии ее формирования.

Однако турбулентное перемешивание реакционной смеси, содержащей разное количество полимера, приводит к увеличению наблюдаемой константы скорости реакции роста полимерной цепи (рис. 2), при этом константы скорости реакций ограничения роста полимерной цепи практически не изменяются по сравнению со стандартным способом проведения процесса.

Очевидно, что происходящие изменения в распределении АЦ по кинетической неоднородности должны повлиять на молекулярно-массовые свойства ПБ. Однократная циркуляция смеси при фиксированной конверсии мономера через трубчатый турбулентный аппарат приводит к образованию ПБ с более низкой среднемассовой ММ по сравнению со стандартным способом ведения процесса (рис. 3). В то же время повышение кон-

центрации полимера в реакционной смеси в интервале 0.2–0.9 мас. % практически не влияет на M_w полибутадиена. Максимальное понижение ММ наблюдается при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь в отсутствие по-

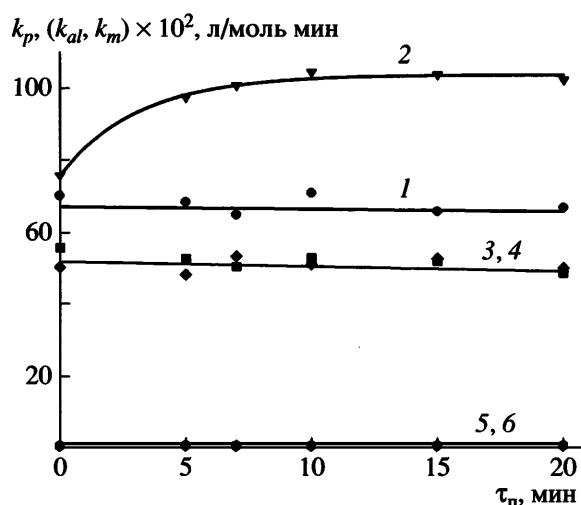


Рис. 2. Наблюдаемые константы элементарных стадий полимеризации бутадиена при стандартном способе ведения процесса (1, 3, 5) и при гидродинамическом воздействии (2, 4, 6). Константы скорости реакций роста (1, 2), передачи на алюминийорганическое соединение (3, 4) и передачи на мономер (5, 6). $T = 25^\circ\text{C}$.

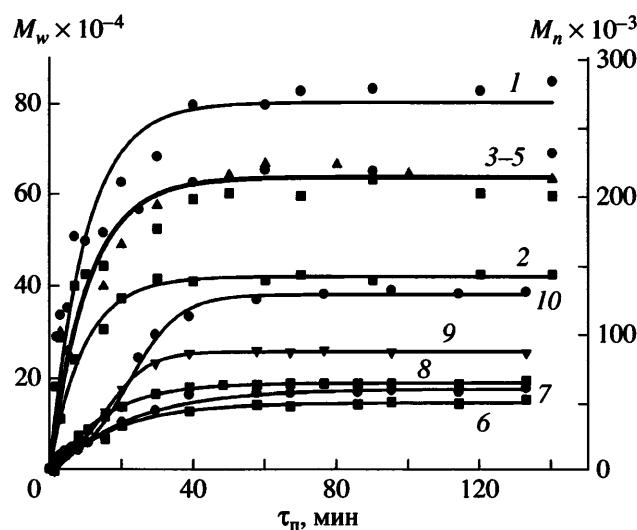


Рис. 3. Зависимости M_w (1-5) и M_n (6-10) полибутадиена от времени полимеризации. 1, 6 – стандартный способ ведения процесса; 2-5, 7-10 – гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в турбулентном реакторе при продолжительности полимеризации 0, 5, 10, 20 мин соответственно.

лимера, т.е. на стадии смешения раствора мономера с катализитическим комплексом (рис. 3).

Увеличение содержания полимера в реакционной смеси на момент гидродинамического воздействия последовательно приводит к росту M_n (рис. 3), в результате чего уменьшается полидисперсность ПБ (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что при стандартном способе ведения процесса образуется ПБ с относительно высоким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n = 15-25$) несмотря на то, что по мере протекания полимеризации последний несколько понижается. Гидродинамическое воздействие в начальный момент полимеризационного процесса

при отсутствии полимера уменьшает полидисперсность, обеспечивая тем самым формирование более однородного по молекулярному составу ПБ. Аналогичное воздействие на ширину ММР наблюдается при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь, содержащую различное количество полимера (табл. 2).

Таким образом, гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в процессе полимеризации бутадиена приводит к подавлению активности центров типа I, формирующих низкомолекулярную фракцию полимера. При этом происходит изменение распределения типов АЦ по реакционной способности с увеличением активности центров типа II.

Интенсификация перемешивания потоков на стадии смешения катализитического комплекса с раствором мономера способствует увеличению общей концентрации АЦ и сужению ММР за счет понижения M_w . Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь, содержащую разное количество полимера, практически не влияет на общую концентрацию АЦ. В данном случае сужение ММР обусловлено уменьшением M_w и последовательным ростом M_n с увеличением вязкости реакционной смеси.

При гидродинамическом воздействии на реакционную смесь, содержащую различное количество полимера, значительные изменения претерпевает скорость полимеризации. Как видно на рис. 4, зависимость прироста скорости от времени полимеризации, при котором производили кратковременное воздействие на реакционную смесь, имеет вид кривой с минимумом в области $\tau_p \approx 6$ мин.

Ранее было показано, что интенсивное гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в отсутствие полимера способствует диспергиро-

Таблица 2. Влияние гидродинамического воздействия на полидисперсность ПБ

τ_p , мин	Стандартный способ полимеризации	Значения M_w/M_n при времени гидродинамического воздействия, мин					
		0	5	7	10	15	20
1	25	15	24	23	25	26	24
3	25	12	24	22	21	24	23
15	22	11	7	7	23	22	21
30	21	11	6	6	7	7	6
80	19	8	5	5	6	6	6
100	15	7	5	5	6	6	5

ванию частиц микрогетерогенного катализитического комплекса под действием гидродинамической энергии высокоскоростного потока [11]. Ускорение процесса в этом случае обусловлено повышением концентрации АЦ, что согласуется с данными табл. 1. Дальнейшее воздействие в трубчатом турбулентном реакторе на полимеризационную систему проводили в условиях интенсивного возрастания ее вязкости, что вносит существенный вклад в увеличение скорости полимеризации. Видно, что прирост скорости понижается при вязкости полимеризационной системы $\sim 1.8 \text{ мм}^2/\text{с}$, затем Δw повышается симбатно увеличению вязкости.

Возрастание скорости полимеризации при турбулентном перемешивании полимеризационной системы в определенный момент времени обусловлено тем, что, как показали расчеты кинетических параметров, увеличивается константа скорости реакции роста (рис. 2).

Гидродинамическое воздействие в процессе полимеризации сильно не изменяет микроструктуру ПБ по сравнению со стандартным способом полимеризации. Синтезируемый ПБ содержит 78–80% 1,4-цис-, 18–20% 1,4-транс- и ~2% 1,2-звеньев.

К настоящему времени накоплено достаточно много фактов, с той или иной степенью достоверности указывающих на полицентровую природу циглеровских катализитических систем при полимеризации диенов. Зачастую полицентровость, в частности кинетическая неоднородность АЦ, приобретает характер постулатов для толкования экспериментальных данных.

В настоящей работе экспериментальным методом, заключающимся в интенсификации турбулентного перемешивания при полимеризации, отражены систематические тенденции в изменении распределения АЦ по кинетической активности, коррелирующие с молекулярно-массовыми свойствами ПБ и кинетикой полимеризации. Наряду с отсутствием зависимости типового набора АЦ и их кинетических параметров в изученном интервале времени полимеризации от вязкости реакционной смеси полученные данные указывают на то, что широкое ММР полибутадиена определяется наличием в полимеризационной системе нескольких типов АЦ с различной вероятностью обрыва полимерной цепи.

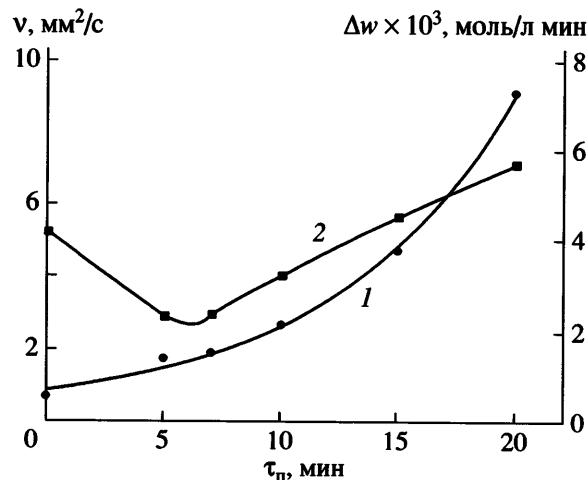


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси (1) и прироста скорости полимеризации (2) при гидродинамическом воздействии в определенный момент времени полимеризации. $T = 25^\circ\text{C}$.

Характер распределения катализитических систем типа Циглера–Натта по реакционной способности чувствителен к фазовому состоянию катализатора, природе переходного металла и алюминийорганической компоненты, мономеру и т.д. Как следствие, возможность распространения полученных в работе закономерностей на другие системы должна быть подтверждена экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
- Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.
- Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов С.М., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 2. С. 368.
- Максютова Э.Р., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2005. Т. 12. № 2. С. 432.
- Monakov Yu. B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
- Будер С.А., Перлин Б.А., Солодкий В.В., Эгрова Л.С. // Пром-сть синт. каучука. 1983. № 7. С. 9.

8. Минсер К.С., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Берлин Ал.Ал. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 87.
9. Берлин Ал.Ал., Минсер К.С. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 635.
10. Берлин Ал.Ал., Прочухан Ю.А., Минсер К.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 243.
11. Захаров В.П., Минсер К.С., Садыков И.В., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1302.

Kinetic Nonuniformity of a Titanium Catalyst in the Polymerization of Butadiene: Effect of Intensifying Stirring of the Reaction Mixture

**V. Z. Mingaleev^a, V. P. Zakharov^b, I. A. Ionova^a, A. A. Musin^b,
S. F. Urmacheev^c, Al. Al. Berlin^d, and Yu. B. Monakov^{a, b}**

*^a Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

*^b Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

*^c Institute of Mechanics, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

*^d Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: mingaleevvz@rambler.ru

Abstract—Intensification of turbulent stirring of the reaction mixture in the course of butadiene polymerization on a titanium catalyst promotes a successive increase in the rate of reaction with increasing polymer content. Independent of the viscosity of the reaction mixture, the concentration of active centers forming the low-molecular-mass fraction of polybutadiene decreases and the molecular mass distribution narrows. The reactivity distribution of active centers is determined by the hydrodynamic effect, and it does not depend on the increasing viscosity of the reaction mixture. This suggests an insignificant influence of viscosity and, hence, diffusion limitations on the distribution of active centers of polymerization over the probability of chain propagation.