

На правах рукописи

МИНГАЛЕЕВ ВАДИМ ЗАКИРОВИЧ

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА
ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СМЕСЬ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

УФА–2008 г

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук
Захаров Вадим Петрович

**Официальные
оппоненты:**

доктор химических наук,
профессор
Сигаева Наталья Николаевна

доктор химических наук,
доцент
Ахметханов Ринат Маснабиевич

Ведущая организация:

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится «3» октября 2008 года в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71. Факс: (347) 235-60-66, E-mail: chemorg@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «3» сентября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Объем современного производства стереорегулярного полибутадиена в России составляет около 13 % от общего количества получаемых синтетических каучуков. В промышленном масштабе освоено производство высокостереорегулярного 1,4-*цис*-полибутадиена на металлокомплексных катализаторах. Наряду с варьированием компонентного состава реакционной смеси и условий полимеризации широкие возможности для создания гибкой схемы синтеза обеспечивает изменение гидродинамического режима движения реакционной смеси. Ввиду конверсионного увеличения вязкости реагентов реализовать это непосредственно в объеме реактора смешения технически сложно. Эффективным решением этой проблемы является локальное увеличение интенсивности перемешивания реакционной смеси на стадии формирования реакционной смеси или в процессе синтеза при определенной конверсии мономера за счет использования малогабаритного трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции. Как следствие, актуальным является разработка способов направленного синтеза полибутадиена в присутствии титанового катализатора за счет изменения гидродинамического режима движения реакционной смеси.

Работа выполнена в соответствии с планами программы ОХНМ РАН №8 «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов», проектов РФФИ (06-03-32240, 08-03-99005) и программы «Ведущие научные школы» (НШ-9342.2006.3, НШ-2186.2008.3).

Цель работы. Исследование закономерностей полимеризации бутадиена на титаносодержащем катализаторе при изменении гидродинамического режима в зоне реакции для регулирования молекулярных характеристик полибутадиена и кинетики процесса. Достижение поставленной цели определило следующие задачи: изучение влияния интенсификации турбулентного перемешивания реакционной смеси на скорость полимеризации; молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полибутадиена; распределение активных центров по кинетической неоднородности при изменении способа приготовления катализатора (*in situ*, *отдельно*); природы алюминийорганического соединения (АОС): $(Al(i-C_4H_9)_3)$ (ТИБА), $(Al(i-C_4H_9)_2Cl)$ (ДИБАХ), $(Al(i-C_4H_9)_2H)$ (ДИБАГ)); содержания в реакционной смеси полимера.

Научная новизна. Показано, что в начальный период полимеризации дробление частиц *отдельно* приготовленного катализатора под действием растущих макромолекул заканчивается с присоединением порядка 50 звеньев бутадиена. Гидродинамическое воздействие ускоряет этот процесс в 2,5 раза и приводит к увеличению концентрации активных центров, производящих

высокомолекулярную фракцию полимера, без изменения констант скоростей элементарных стадий и стереорегулярного состава. Снижение относительного прироста концентрации центров полимеризации при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме в ряду сокатализаторов ДИБАХ–ДИБАГ–ТИБА для *отдельно* приготовленных катализаторов коррелирует с ослаблением склонности алюминийорганических соединений к ассоциации в растворе. Независимо от способа приготовления катализатора (*in situ*, *отдельно*), природы сокатализатора, а также вязкости реакционной смеси (содержания полимера) интенсификация турбулентного перемешивания приводит к подавлению активности центров, производящих низкомолекулярную фракцию полибутадиена, увеличению скорости процесса и сужению молекулярно-массового распределения.

Практическая значимость. Предложен способ получения стереорегулярного полибутадиена с использованием трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования реакционной смеси, позволяющий снизить расход титанового катализатора. При синтезе с начальной скоростью 0,0175 *моль/л·мин* использование предреактора приводит к снижению расхода катализатора в 1,7 раз, сужению молекулярно-массового распределения за счет снижения среднечисловой и стабилизации среднечисленной молекулярных масс.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на II Международной конференции «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (Новосибирск, 2005); Всероссийской конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2006); Всероссийской конференции «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» (Новосибирск, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 5 докладов.

Структура и объем работы. Работа изложена на 173 стр. машинописного текста, включает 46 рисунков, 9 таблиц и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (159 наименований).

Автор выражает глубокую признательность академику РАН Ю.Б. Монокову за участие в постановке проблемы и обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Экспериментальные и расчетные методы

Синтез полибутадиена при варьировании гидродинамического воздействия на реакционную смесь проводили по трем методам (рис. 1):

Метод 1. Компоненты реакционной смеси непосредственно смешивались в объемном реакторе при медленном перемешивании на протяжении всего процесса полимеризации. Этот метод моделирует существующий в промышленности способ проведения полимеризации, когда смешение исходных компонентов происходит в первом реакторе-полимеризаторе каскада полимеризационной батареи.

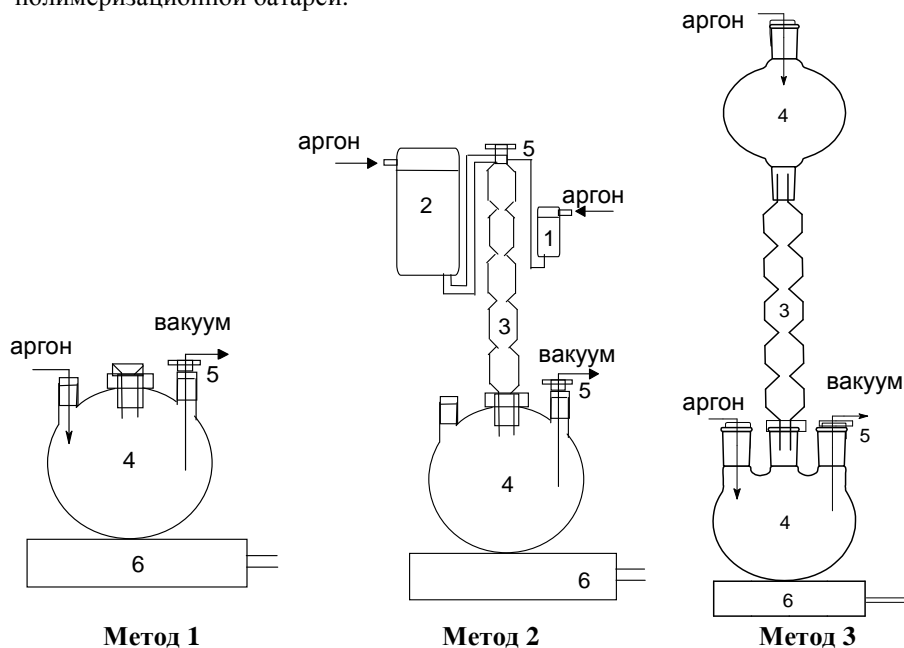


Рис. 1. Экспериментальные установки для проведения стереоспецифической полимеризации бутадиена в присутствии TiCl_4 -АОС. 1, 2 – емкости для реагентов; 3 – трубчатый турбулентный предреактор диффузор-конфузорной конструкции; 4 – колба емкостью 500 см^3 , 5 – трехходовой кран; 6 – магнитная мешалка. Толуол, 25°C .

Метод 2. При формировании реакционной смеси в турбулентном режиме на основе *in situ* приготовленного катализатора TiCl_4 -ТИБА толуольные растворы TiCl_4 и ТИБА из емкостей 1 и 2 смешивались в турбулентном предреакторе ($\text{Re} \approx 67 \times 10^3$, $D_r = 4 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$) с раствором мономера в течение 2–3 сек. Далее реакционная смесь поступала в колбу 4, где полимеризацию проводили при перемешивании магнитной мешалкой на протяжении всего процесса, т.е. аналогично **методу 1**.

Формирование титанового катализатора *отдельно* проводили при предварительной экспозиции каталитического комплекса в отдельном сосуде при 0°C в течение 30 мин. Суспензию катализатора и раствор мономера смешивали в турбулентном предреакторе 3 в течение 2–3 сек. После чего реакционная смесь поступала в колбу 4, где полимеризацию проводили аналогично **методу 1**.

Метод 3. Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь проводили путем ее однократной циркуляции через трубчатый турбулентный предреактор по достижению 5, 7, 10, 15 и 20 мин полимеризации.

Для получения распределения активных центров (АЦ) полимеризации бутадиена по кинетической неоднородности решалась некорректно поставленная обратная задача формирования молекулярно-массового распределения (ММР) [Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. *Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity* Leiden, Brill Academic Publishers. 2005. p. 398]. Решение осуществлялось с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова и представлялось в координатах $\Psi(\ln\beta) - \ln M$, где $\Psi(\ln\beta)$ – функция распределения АЦ по вероятности обрыва полимерной цепи β , численно равной отношению скоростей реакций ограничения роста полимерной цепи к скорости ее роста.

2. Формирование реакционной смеси полимеризации бутадиена в турбулентных потоках в присутствии каталитического комплекса TiCl_4 - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, сформированного *in situ*

Кинетические закономерности полимеризации. Полимеризация бутадиена при формировании титанового катализатора *in situ* характеризуется *s*-образным видом конверсионных кривых с низкой скоростью при малых временах (рис. 2). Этот вид конверсионной зависимости не характерен для стереоспецифической полимеризации бутадиена в присутствии катализаторов Циглера-Натта, предварительно приготовленных и выдержанных при определенной температуре. В **методе 1** длительность периода с низкой скоростью процесса определяется временем, необходимым для формирования ионно-координационных центров полимеризации, содержащих трехвалентные формы титана.

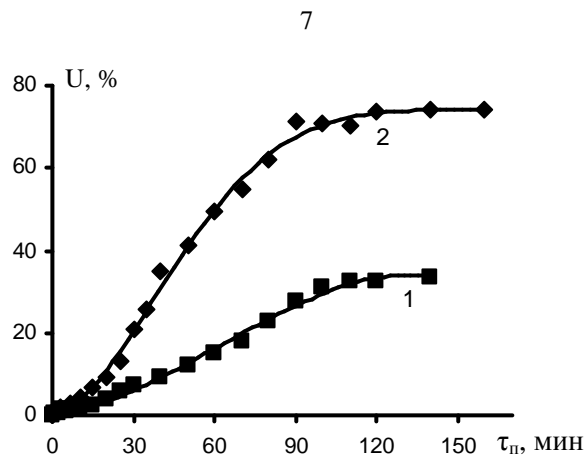


Рис. 2. Конверсионные кривые полимеризации бутадиена в присутствии TiCl_4 – $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (*in situ*) при разных методах проведения полимеризации. $C_{\text{Ti}} = 5$ ммоль/л; $\text{Al/Ti} = 1,4$ (мольн); $C_M = 1,5$ моль/л. 1 – метод 1, 2 – метод 2

Взаимодействие хлорида титана с триизобутилалюминием, протекающее в присутствии бутадиена в турбулентных потоках, снижает длительность периода, характеризующегося низким выходом полибутадиена при малых временах полимеризации. В целом изменение гидродинамических условий на стадии формирования реакционной смеси (метод 2) сопровождается увеличением скорости полимеризации по сравнению с методом 1.

Молекулярные характеристики полибутадиена. Кривая ММР полибутадиена, полученного по методу 1, в начальные моменты полимеризации имеет бимодальный вид. При этом один из максимумов распределения находится в низкомолекулярной области. С увеличением времени полимеризации ММР становится мономодальным и смещается в область высоких молекулярных масс. Гидродинамическое воздействие на процесс смешения исходных компонентов каталитической системы и раствора мономера (метод 2) определяет мономодальное ММР на всем протяжении полимеризации без существенных смещений по молекулярным массам. При синтезе полибутадиена по методу 2 происходит снижение среднемассовой молекулярной массы полибутадиена, среднечисленная ММ возрастает (рис. 3). Как следствие, полибутадиен характеризуется более узким ММР (рис. 4).

Поскольку при кинетической неоднородности каждый тип АЦ производит макромолекулы в определенном интервале ММ, то изменения в ММ и ММР полибутадиена напрямую связаны с полицентровым характером исследуемого титанового катализатора.

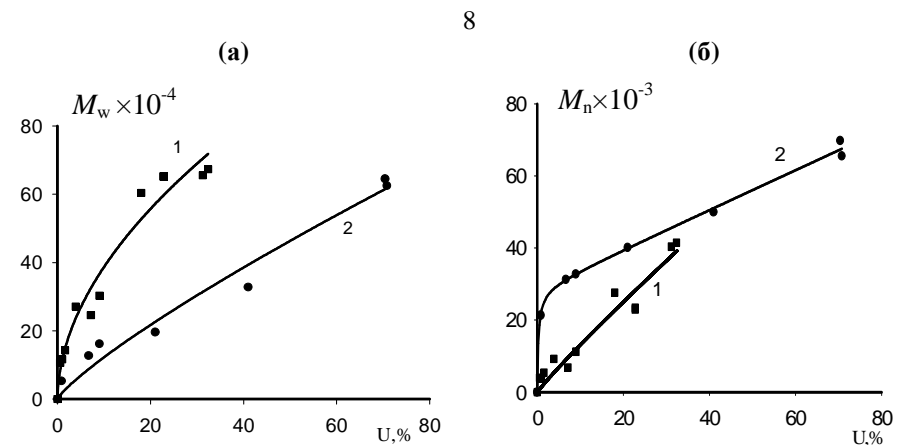


Рис. 3. Зависимость среднемассовой (а) и среднечисленной (б) ММ полибутадиена от конверсии при разных методах проведения полимеризации. 1 – метод 1, 2 – метод 2.

Кинетическая неоднородность АЦ. Анализ конверсионной зависимости распределения АЦ по вероятности обрыва полимерной цепи показал, что при непосредственном смешении компонентов каталитического комплекса в присутствии мономера (метод 1) полимеризация бутадиена протекает на пяти АЦ, которые производят фракции полимера в следующих диапазонах ММ: **I** тип – $\ln M = 7,1$ – $7,8$; **II** тип – $\ln M = 9,4$ – $9,9$; **III** тип – $\ln M = 11,0$ – $12,0$; **IV** тип – $\ln M = 12,7$ – $13,2$; **V** тип – $\ln M = 14,6$ – $14,8$. При формировании реакционной смеси в турбулентном режиме по методу 2 каталитическая система характеризуется наличием только двух АЦ **III** и **IV** типов (рис. 5).

Положение пиков на кривой распределения $\Psi(\ln \beta)$, соответствующих определенному типу АЦ, не изменяется в процессе полимеризации и не зависит от изменения гидродинамического режима в зоне реакции. Уменьшение числа функционирующих типов АЦ при синтезе по методу 2 приводит к сужению ММР полибутадиена. Происходящие изменения в распределении АЦ по кинетической неоднородности определяют изменение в стереорегулярном составе полибутадиена.

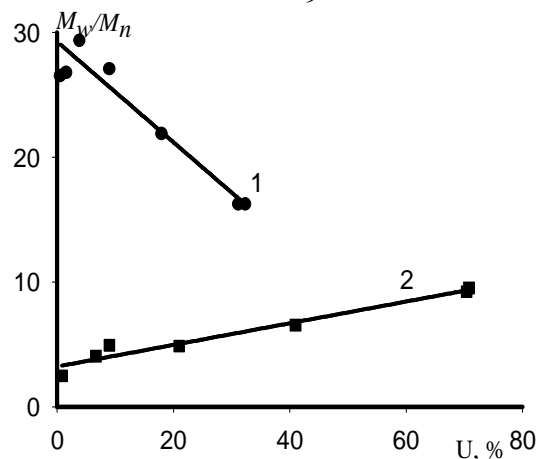


Рис. 4. Зависимость полидисперсности полибутадиена от конверсии при разных методах проведения полимеризации. 1 – метод 1, 2 – метод 2.

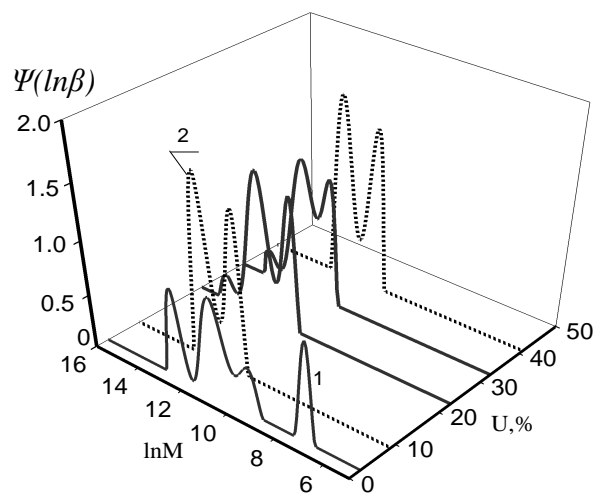


Рис. 5. Зависимость функции распределения АЦ полимеризации бутадиена по кинетической неоднородности от конверсии при разных методах проведения полимеризации. 1 – метод 1, 2 – метод 2.

Микроструктура полибутадиена. При гидродинамическом воздействии на реакцию систему в начальный момент полимеризации наблюдается снижение содержания 1,4-*цис*-звеньев за счет роста 1,4-*транс*-последовательностей по сравнению с **методом 1** (рис. 6). Отмечается снижение содержания 1,2-звеньев в 2 раза (с 3 до 1,5 %). Сопоставление данных по кинетической неоднородности и стереорегулярному составу [Гареев А.Р., Сигаева Н.Н., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. *Кинетическая неоднородность и распределение по стереорегулирующей способности активных центров каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена.* // Докл. РАН. – 2005. – Т. 404. – №5. – С. 646–649.] свидетельствует о том, что изменения в стереорегулярном составе связано с функционированием в системе **III** и **IV** типов АЦ, которые производят полибутадиен с содержанием 1,4-*цис*-звеньев ~ 70 %.

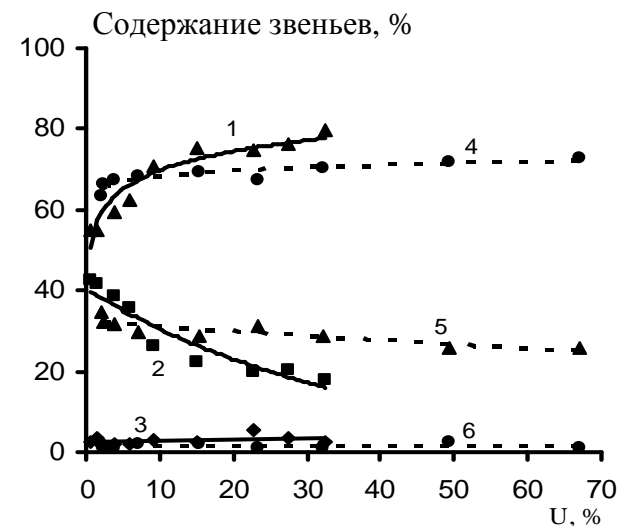


Рис. 6. Зависимость микроструктуры полибутадиена от конверсии при разных методах проведения полимеризации: 1, 4 – 1,4-*цис*-звенья; 2, 5 – 1,4-*транс*-звенья; 3, 6 – 1,2-звенья. 1, 2, 3 – метод 1; 4, 5, 6 – метод 2.

3. Формирование реакционной смеси полимеризации бутадиена в турбулентных потоках в присутствии каталитического комплекса $TiCl_4$ -АОС, приготовленного *отдельно*

Кинетические закономерности полимеризации. Полимеризация бутадиена на *отдельно* приготовленном титановом катализаторе характеризуется отсутствием периода с замедленной скоростью (рис. 7). Аналогично формированию реакционной смеси в турбулентном режиме на основе *in situ* приготовленного катализатора происходит увеличение скорости полимеризации, что наблюдается для АОС различной природы. С целью объяснения наблюдаемого изменения в скорости полимеризации проведен расчет кинетических параметров с использованием следующих зависимостей:

$$U = C_M (1 - \exp(-k_p C_a \tau)), \quad W = \frac{dU}{d\tau} = C_M k_p C_a \exp(-k_p C_a \tau)$$

при $\tau \rightarrow 0$

$$W = k_p C_a C_M = \text{tg} \alpha C_M$$

$$P_n = k_p C_M \tau, \quad \frac{dP_n}{d\tau} = k_p C_M \quad (1)$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{k_p C_M \tau}$$

$$\frac{U}{P_n} = C_a + \frac{k_m}{k_p} C_M (1 - \exp(-k_p C_a \tau)) + k_{al} C_A C_a \tau$$

Увеличение скорости полимеризации в ряду ДИБАХ–ДИБАГ–ТИБА связано с ростом концентрации АЦ (табл. 1), которое коррелирует с ослаблением склонности АОС к образованию ассоциатов в растворе. При синтезе по **методу 2** прирост концентрации АЦ в ряду ТИБА–ДИБАГ–ДИБАХ составляет 1,7; 2,2; 2,7 раз.

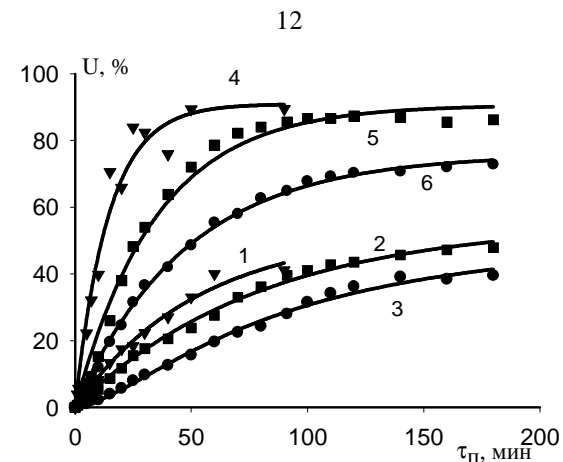


Рис. 7. Зависимость конверсии бутадиена от времени полимеризации в присутствии $TiCl_4$ -АОС при разных методах проведения полимеризации. 1, 4 – ТИБА, 2, 5 – ДИБАГ, 3, 6 – ДИБАХ. 1–3 – **метод 1**; 4–6 – **метод 2**. $C_{Ti} = 5$ ммоль/л, $Al/Ti = 1.1$ (2, 5), $Al/Ti = 3$ (3, 6); $C_M = 1.5$ моль/л.

Таблица 1.

Кинетические параметры полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4$ -АОС. W – начальная скорость полимеризации (моль/л·мин), C_a – суммарная концентрация активных центров (моль/л), k_p – константа скорости реакции роста полимерной цепи (л/моль·мин), k_m , k_{al} – константы скорости реакции передачи полимерной цепи на мономер и АОС, соответственно (л/моль·мин).

АОС	W	$C_a \times 10^3$	k_p	k_m	k_{al}
	Метод 1				
ТИБА	0,0175	25	55	-	-
ДИБАГ	0,01	4	166	0,16	2,2
ДИБАХ	0,005	1,3	256	0,08	3,1
Метод 2					
ТИБА	0,08	42	58	-	-
ДИБАГ	0,03	9	220	0,09	1,8
ДИБАХ	0,02	3,5	380	0,07	2,3

Молекулярные характеристики полибутадиена. При интенсификации турбулентного перемешивания на стадии формирования реакционной смеси, содержащей ТИБА, происходит понижение среднемассовой ММ, при этом среднечисленная ММ практически не изменяется. Гидродинамическое воздействие на стадии формирования реакционной смеси полимеризации в присутствии ДИБАХ- и ДИБАГ-содержащих катализаторов приводит к повышению средних ММ полибутадиена (рис. 8). Независимо от природы АОС при интенсификации турбулентного перемешивания наблюдается сужение ММР (рис. 9).

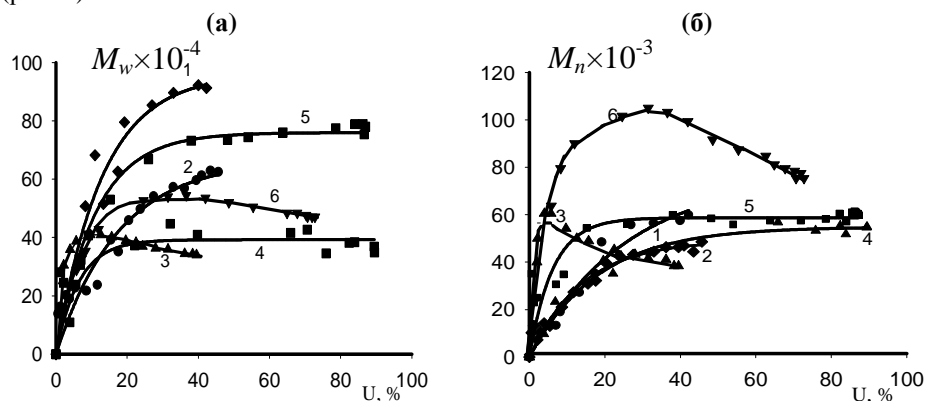


Рис. 8. Зависимость среднемассовой (а) и среднечисленной (б) ММ полибутадиена от конверсии при разных способах проведения полимеризации. 1, 4 – ТИБА; 2, 5 – ДИБАГ; 3, 6 – ДИБАХ. 1, 2, 3 – метод 1; 4, 5, 6 – метод 2.

Кинетическая неоднородность АЦ. Отдельно приготовленные титановые каталитические системы при синтезе по методу 1 в зависимости от природы АОС характеризуются следующим набором типов АЦ: ТИБА – II, III, IV, V; ДИБАГ – II, III, IV; ДИБАХ – III, IV (рис. 10).

Формирование реакционной смеси в турбулентном режиме для сокатализаторов ДИБАГ и ТИБА приводит к исчезновению II типа АЦ. В то же время для ДИБАГ и ДИБАХ при турбулентном перемешивании в начальный момент полимеризации отмечается появление центра V типа, который производит высокомолекулярную фракцию полибутадиена.

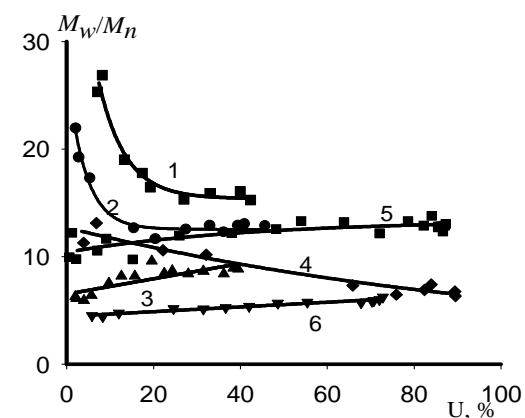


Рис. 9. Зависимость полидисперсности полибутадиена от конверсии при разных способах проведения полимеризации. 1, 4 – ТИБА; 2, 5 – ДИБАГ; 3, 6 – ДИБАХ. 1, 2, 3 – метод 1; 4, 5, 6 – метод 2.

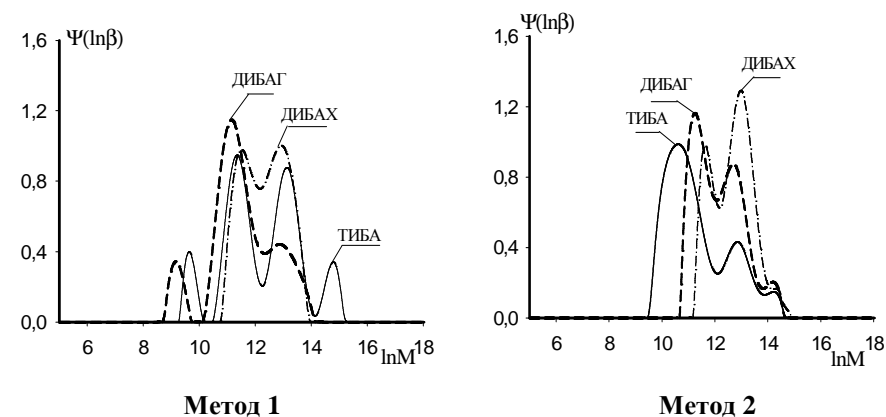


Рис. 10. Распределение активных центров полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4$ -АОС по кинетической неоднородности при разных способах проведения полимеризации ($U \approx 2-7 \%$).

Предварительная экспозиция каталитического комплекса приводит к подавлению активности низкомолекулярных центров типа **I**, которые наблюдаются при формировании катализатора *in situ* (**метод 1**).

Изменение гидродинамического режима в зоне реакции при полимеризации на *отдельно* приготовленном катализаторе $TiCl_4$ -АОС не влияет на стереорегулярный состав полибутадиена (табл. 2).

Ввиду микрогетерогенности титановых каталитических комплексов наблюдаемое изменение концентрации АЦ, очевидно, связано с гидродинамическим воздействием на размеры частиц катализатора. В свою очередь известно, что дробление частиц в начальный момент полимеризации происходит под действием растущих на поверхности катализатора макромолекул. В работе рассмотрены закономерности совместного влияния растущих полимерных цепей и гидродинамического режима на дисперсный состав микрогетерогенного катализатора $TiCl_4$ -ТИБА.

Таблица 2.

Микроструктура полибутадиена (%), полученного на каталитической системе $TiCl_4$ -АОС.

АОС	Метод 1			Метод 2		
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-	1,4-цис	1,4-транс	1,2-
ДИБАГ	80,1	17,3	2,6	80,5	17,3	2,2
ТИБА	80,4	18,4	1,2	80,8	18,2	1,0
ДИБАХ	80,7	18,6	0,7	80,1	18,3	1,6

Изменение размеров частиц титанового катализатора в начальный период полимеризации. Моделирование процессов, происходящих с частицами катализатора в начальный период полимеризации, проводилось при добавлении к каталитическому комплексу расчетного количества мономера (бутадиена) в интервале соотношений $[бутадиен]/C_{Ti}=0÷10$ моль/моль. Модифицированные бутадиеном титановые каталитические комплексы выдерживались в течение 30 мин при $25^{\circ}C$ при постоянном перемешивании. Дифференциальное распределение частиц по размерам получали при обработке экспериментальных данных седиментационного анализа суспензий микрогетерогенного катализатора.

В данном случае **метод 1** соответствовал процессу, при котором после введения расчетного количества раствора бутадиена к каталитическому комплексу реакционная смесь медленно перемешивалась. По **методу 2** непосредственно после ввода расчетного количества бутадиена в предварительно сформированный каталитический комплекс осуществлялось

гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в трубчатом турбулентном предреакторе.

Каждое значение отношения $[бутадиен]/C_{Ti}$ соответствует определенному моменту времени, необходимому для присоединения к АЦ мономера в процессе полимеризации, которое определяется из соотношения:

$$\tau_{п} = \frac{U}{W} \quad (2),$$

где U – выход полимера (в *моль/л*), численно равный концентрации введенного бутадиена, что справедливо при малых временах полимеризации, W – начальная скорость полимеризации. Зная время полимеризации $\tau_{п}$, константу скорости реакции роста полимерной цепи, можно рассчитать среднечисленную степень полимеризации по выражению (2) для случая полимеризации при $C_M=1,5$ *моль/л*. Это дает возможность сопоставить результаты модельных экспериментов с процессом, протекающим при большей концентрации мономера.

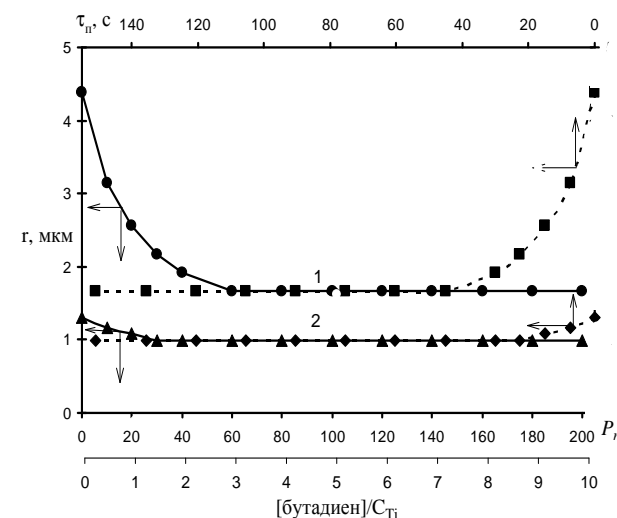


Рис. 11. Зависимость радиуса частиц катализатора $TiCl_4$ -ТИБА от степени полимеризации растущих цепей (P_n) и времени полимеризации ($\tau_{п}$) при разных методах проведения полимеризации. $C_{Ti} = 5$ *ммоль/л*. 1 – **метод 1**; 2 – **метод 2**.

При введении *отдельно* приготовленного микрогетерогенного титанового каталитического комплекса в раствор мономера (**метод 1**) в течение 50 *сек* происходит присоединение порядка 60 звеньев мономера (рис. 11). Это сопровождается дроблением каталитически активных частиц, что, очевидно,

приводит к увеличению концентрации АЦ. При гидродинамическом воздействии на частицы катализатора в турбулентном предреакторе (**метод 2**) процесс дробления заканчивается за 20 *сек*, за это время к АЦ присоединяется около 30 звеньев мономера, т.е. происходит ускорение процесса дробления частиц.

Ввиду того, что при интенсификации турбулентного перемешивания происходит увеличение концентрации активных центров и, как следствие, скорости полимеризации, представилось целесообразным изучить закономерности полимеризации при изменении способа синтеза и снижении концентрации катализатора.

Интенсификация турбулентного перемешивания при снижении концентрации катализатора. Фиксированным параметром в этом случае является скорость полимеризации. На примере катализатора $TiCl_4$ -ТИБА показано, что для протекания процесса с одинаковой скоростью интенсификация турбулентного перемешивания позволяет снизить расход катализатора в 1,7 раз (рис. 12). В этом случае происходит снижение среднемассовой ММ бутадиена при стабилизации величины среднечисленной ММ (рис. 13), что сопровождается понижением коэффициента полидисперсности полибутадиена (рис. 14).

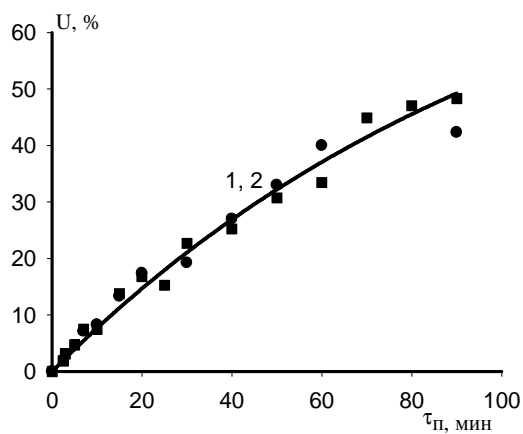


Рис. 12. Зависимость конверсии бутадиена от времени полимеризации при разных методах проведения полимеризации. $C_{Ti} = 5$ ммоль/л (1), $C_{Ti} = 3$ ммоль/л (2). 1 – метод 1, 2 – метод 2.

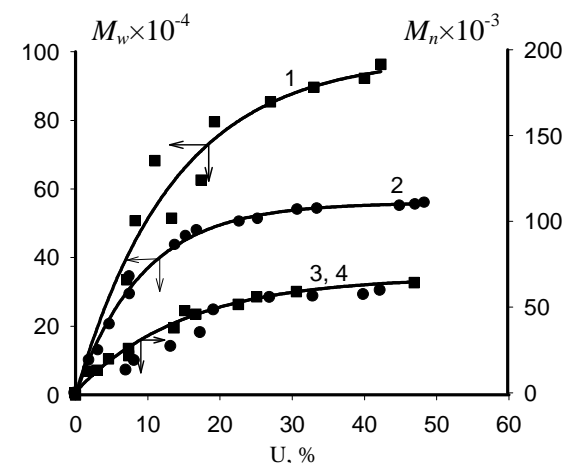


Рис. 13. Зависимость среднемассовой (1, 2), среднечисленной (3, 4) молекулярной массы полибутадиена от конверсии при разных методах проведения полимеризации. $C_{Ti} = 5$ ммоль/л (1, 3), $C_{Ti} = 3$ ммоль/л (2, 4), 1, 3 – метод 1, 2, 4 – метод 2.

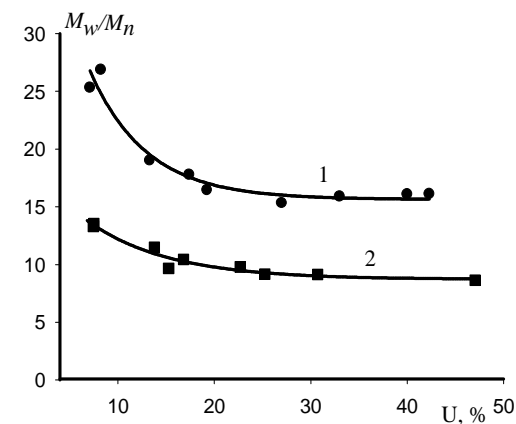


Рис. 14. Зависимость полидисперсности полибутадиена от конверсии при разных методах проведения полимеризации. $C_{Ti} = 5$ ммоль/л (1), $C_{Ti} = 3$ ммоль/л (2), 1 – метод 1, 2 – метод 2.

Изложенные выше результаты по интенсификации турбулентного перемешивания реагентов касаются начального этапа полимеризации (стадия формирования реакционной смеси). Актуальным является вопрос об изучении закономерностей полимеризации бутадиена при изменении гидродинамического режима в зоне реакции, содержащей различное количество полимера.

4. Интенсификация турбулентного перемешивания в процессе полимеризации

Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси, содержащей различное количество полимера, определяет скачкообразное увеличение скорости полимеризации (рис. 15). Зависимость прироста скорости от времени полимеризации, при котором производилось кратковременное гидродинамическое воздействие на реакционную смесь, имеет вид кривой с минимумом в области $\tau_{\text{п}} \approx 6$ мин. В то же время зависимость вязкости полимеризационной смеси от времени полимеризации имеет экспоненциальный вид. Значительное ускорение процесса при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь в начальный момент полимеризации (практически в отсутствии полимера) обусловлено увеличением концентрации активных центров.

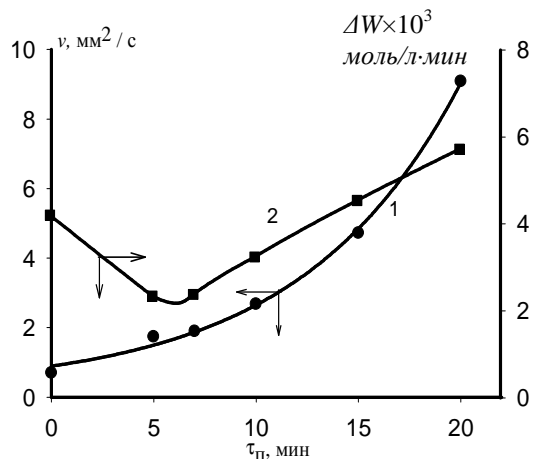


Рис. 15. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси (1) и прироста скорости полимеризации (2) при гидродинамическом воздействии в определенный момент времени полимеризации ($\tau_{\text{п}}$).

Так же, как и при гидродинамическом воздействии в начальный момент полимеризации (**метод 2**), турбулентное перемешивание при фиксированной конверсии мономера (**метод 3**) приводит к подавлению активности центров II типа (рис. 16). Дальнейшее нарастание вязкости, даже при более интенсивном накоплении полимера в реакционной смеси, связанное с ускорением процесса в результате гидродинамического воздействия, не влияет на вид распределения по кинетической активности.

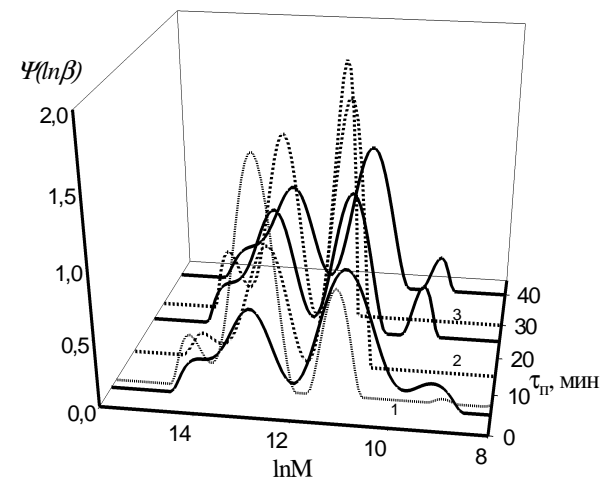


Рис. 16. Зависимость функции распределения АЦ полимеризации бутадиена по кинетической неоднородности от времени полимеризации при разных методах проведения полимеризации. **Метод 1** — сплошная линия, **Метод 3** — пунктир. 1, 2, 3 — гидродинамическое воздействие при 7, 15, 20 мин соответственно.

Среднемассовая ММ полибутадиена при интенсификации турбулентного перемешивания практически не зависит от конверсии мономера в момент воздействия. При синтезе по **методу 3** происходит снижение среднемассовой ММ (рис. 17), причем ее значения находятся в интервале, ограниченном сверху стандартным способом перемешивания (**метод 1**) и снизу — гидродинамическим воздействием на стадии формирования реакционной смеси (**метод 2**).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что гидродинамическое воздействие, осуществляемое в различные моменты полимеризационного процесса, приводит к одному и тому же набору типов АЦ, различающихся по реакционной способности. При увеличении интенсивности

перемешивания реакционной смеси скорость процесса и молекулярные характеристики полибутадиена определяются распределением центров роста по реакционной способности.

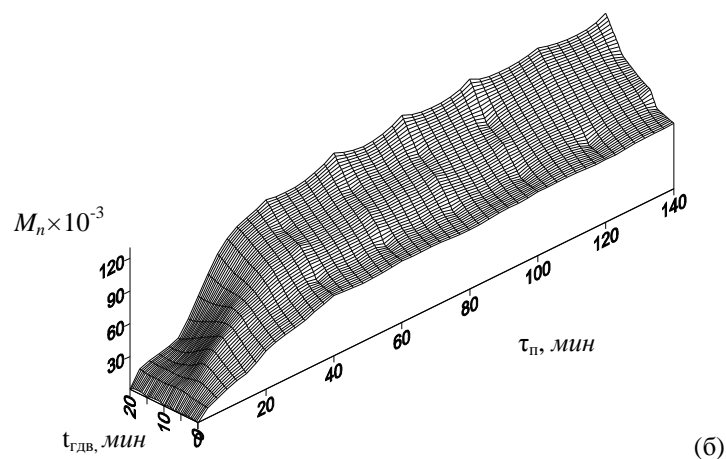
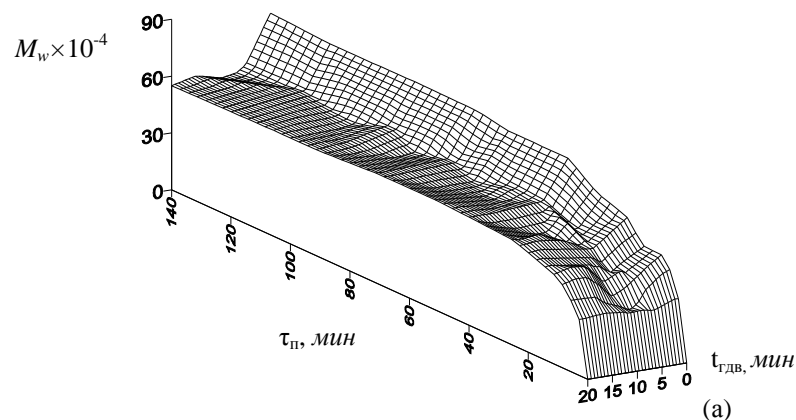


Рис. 17. Зависимость среднемассовой (а) и среднечисленной (б) ММ полибутадиена от времени полимеризации τ_p при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь в определенный момент процесса ($t_{гдв}$).

Таблица 3.

Влияние гидродинамического воздействия на полидисперсность (M_w/M_n) полибутадиена.

$\tau_p, \text{мин}$	Метод 1	Время гидродинамического воздействия (метод 3), мин					
		0	5	7	10	15	20
		M_w/M_n					
1	25	12	24	23	25	26	24
3	25	11	24	22	21	24	23
15	22	10	7	7	23	22	21
30	21	9	6	6	7	7	6
80	19	8	5	5	6	6	6
100	15	8	5	5	6	6	5

ВЫВОДЫ

1. Проведение быстрой реакции взаимодействия растворов TiCl_4 и $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ с образованием микрогетерогенных частиц *in situ* в условиях интенсивного турбулентного перемешивания приводит к подавлению активности центров роста макромолекул **I** и **II** типов, генерирующих низкомолекулярную фракцию ($\ln M = 7.1-9.9$; 1,4-*транс*-звенья до 50-60%), а также центров **V** типа ($\ln M = 12.7-14.8$; 1,4-*цис*-звенья ~ 85-90%) с увеличением концентрации центров **III** типа ($\ln M = 11.0-12.0$). В результате снижается индукционный период полимеризации, количество гель-фракции, увеличиваются выход продукта, содержание 1,4-*транс*-звеньев, среднечисленная молекулярная масса, отмечается снижение ширины ММР с 17-23 до 5-7.
2. При гидродинамическом воздействии на *отдельно* приготовленный катализатор $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ в присутствии мономера дробление каталитически активных частиц заканчивается за 20 сек с присоединением к активным центрам порядка 30 звеньев бутадиена, что в 2,5 раза быстрее по сравнению с традиционным способом полимеризации. Общая концентрация активных центров увеличивается в 1,7 раз за счет исчезновения центров **II** типа и повышения кинетической активности центров **III** типа, производящих макромолекулы с молекулярной массой в интервале 73-89 тыс. Изменение гидродинамического режима в зоне реакции для предварительно сформированного катализатора не влияет на кинетические

параметры процесса ($k_p=56,3$ л/моль·мин, $k_{at}=0,56$ л/моль·мин, $k_m=1,3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин) и стереорегулярность полибутадиена (78-80% 1,4-цис; 18-20% 1,4-транс- и около 2 %-звеньев).

3. Относительный прирост концентрации центров при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме в ряду АОС ДИБАХ-ДИБАГ-ТИБА для *отдельно* приготовленных катализаторов снижается, что коррелирует с ослаблением склонности АОС к ассоциации в растворе. Независимо от природы АОС интенсификация турбулентного перемешивания в начальный момент полимеризации подавляет активность центров роста II типа со смещением максимума распределения по кинетической активности в область III (ТИБА) и IV, V (ДИБАГ, ДИБАХ) типов.
4. Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси способствует последовательному увеличению скорости реакции с ростом содержания в растворе полимера и формированию одного и того же типового набора центров полимеризации. Независимо от вязкости реакционной смеси наблюдается значительное понижение концентрации центра, производящего низкомолекулярную фракцию полибутадиена и сужение ММР.
5. Использование трубчатого турбулентного предреактора при предварительном формировании реакционной смеси полимеризации бутадиена позволяет снизить расход титанового катализатора по сравнению с традиционным способом ведения процесса. Для синтеза с начальной скоростью $0,0175$ моль/л·мин использование предреактора определяет возможность снижения расхода катализатора в 1,7 раз (на величину увеличения концентрации активных центров). В этом случае наблюдается снижение коэффициента полидисперсности полибутадиена за счет уменьшения среднемолекулярной и стабилизации среднечисленной молекулярных масс.

Основное содержание изложено в следующих публикациях

1. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Монаков Ю.Б. Полимеризация бутадиена на титановом катализаторе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 7. – С. 1160–1164.
2. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Ионова И.А., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. Влияние гидродинамического воздействия при формировании титанового катализатора *in situ* на неоднородность активных центров полимеризации бутадиена // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 7. – С. 91–96.

3. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. Формирование микрогетерогенных катализаторов Циглера-Натта в турбулентных потоках // В сб. тез. II Международной школы конференции молодых ученых «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации». – Новосибирск. – 2005. – С. 155–156.
4. Мингалеев В.З., Захаров В.П. Приготовление титанового катализатора стереорегулярной полимеризации бутадиена в турбулентных потоках // В сб. тезисов докладов Всероссийской школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. – Звенигород. – 2006. – С. 73.
5. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Влияние предварительной турбулизации реакционной смеси на молекулярные свойства полибутадиена // В сб. тезисов докладов Всероссийской конференции «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа». – Новосибирск. – 2007. – С. 183.
6. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. Приготовление титанового катализатора *in situ* в турбулентных потоках при полимеризации бутадиена // В сб. тезисов докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва. – 2007. – Т. 1. – С. 335.
7. Мингалеев В.З., Тимофеев П.В., Захаров В.П., Глухов Е.А., Ионова И.А., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность активных центров и молекулярные характеристики полибутадиена при гидродинамическом воздействии в процессе полимеризации на титановом катализаторе // В сб. тезисов докладов конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 25.