

На правах рукописи

Максютова Эльвира Раисовна

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Уфа-2003

Работа выполнена на кафедре прикладной математики и механики Стерлитамакского государственного педагогического института.

Научные руководители: доктор
физико-математических наук,
профессор Спивак С.И.

кандидат химических наук
Усманов Т.С.

Официальные оппоненты: доктор
физико-математических наук,
профессор Насибуллин Р.С.

кандидат
физико-математических наук
Губайдуллин И.М.

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова РАН

Защита состоится 20 ноября 2003 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Башкирском государственном университете по адресу: 450074 г. Уфа, ул. Фрунзе, 32, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Башкирского государственного университета.

Автореферат разослан «17» октября 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



С.Л. Хурсан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интенсификация промышленного производства синтетического каучука невозможна без применения современных методов математического моделирования химико-технологических процессов, формирующих стратегию и объем необходимых экспериментальных исследований. Процесс определения точных кинетических параметров требует проведения дополнительных экспериментальных исследований, а моделирование процессов полимеризации и вычислительные эксперименты, проводимые в различных условиях, зачастую недоступных в реальном эксперименте, дают возможность подобрать наиболее подходящие данные для кинетической модели.

На сегодняшний день большой интерес представляют задачи исследования каталитических систем с кинетической неоднородностью, то есть когда в системах сосуществуют несколько типов активных центров, отличающиеся друг от друга своими кинетическими параметрами. К таким системам относятся катализаторы Циглера-Натта или ионно-координационные катализаторы. Интересен анализ молекулярно-массового распределения полимера всей каталитической системы как совокупность распределений образующегося полимера на каждом типе активных центров, так как, исследуя распределение полимера можно выделять его свойства и характерные признаки.

Цель работы

Построение кинетической модели для полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта как с присутствием одного типа активных центров, так и с учетом кинетической неоднородности каталитических систем. Разработка математического обеспечения решения прямых и обратных задач химической кинетики для полимеризационных процессов. Установление взаимосвязи между молекулярными характеристиками полимера, образованного на каждом типе активных центров, и всего полимера в целом. Проведение вычислительного эксперимента для реальных систем.

Научная новизна работы

Создана кинетическая модель ионно-координационной полимеризации диенов с одним типом активных центров, позволяющая решать как прямую задачу определения молекулярных характеристик, так и обратную задачу поиска кинетических констант. Оценены возможные погрешности расчетов при использовании полученной методики для исследования других каталитических систем. Для полицентровой каталитической системы решена прямая задача нахождения средних молекулярных характеристик и

построения молекулярно-массового распределения. Установленные взаимосвязи между кинетической неоднородностью каталитических систем и молекулярными характеристиками образующихся полимерных продуктов позволяют оценивать вклад каждого типа активных центров в процесс образования полимерных цепей.

Практическая ценность

Разработанное математическое обеспечение расчета кинетических констант для полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта может быть использовано для решения такого же рода задач при исследовании широкого класса практически значимых полимеризационных процессов.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на 15-ой Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях" (Тамбов, 2002 г.); Международной конференции "Спектральная теория дифференциальных операторов и родственные проблемы" (Стерлитамак, 2003 г.); Втором (Самара-Йошкар-Ола, 2001 г.), Третьем (Сочи, 2002 г.) Всероссийских симпозиумах по прикладной и промышленной математике; Второй (Бирск, 2001 г.) и Третьей (Бирск, 2003 г.) Всероссийских научно-практических школах-семинарах «Обратные задачи химии»; научных семинарах кафедр математического моделирования, физической химии Башгосуниверситета, прикладной математики и механики Стерлитамакского госпединститута, лаборатории математической химии института нефтехимии и катализа Академии наук РБ.

Публикации

По результатам работы опубликованы шесть статей в центральной печати и тезисы четырех докладов.

Структура и объем работы

Материал диссертационной работы изложен на 113 стр и включает следующие разделы: введение, основная часть, заключение, список литературы содержит 110 пунктов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

В литературном обзоре основное внимание уделяется выводу уравнений кинетики полимеризационных процессов (Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии: процессы полимеризации, М.: Наука, 1991; Подвальный Л.С. Моделирование промышленных процессов полимеризации, М.: Химия, 1979). Приводятся математические модели процессов полимеризации, представляющие собой системы из бесконечного числа дифференциальных уравнений. Одним из методов решения такого рода систем, нашедших широкое применение в последнее время, является метод моментов, основанный на определении статистических параметров молекулярно-массового распределения (ММР), которые позволяют рассчитать средние молекулярные характеристики. Применяя метод моментов, вместо системы из бесконечного числа дифференциальных уравнений, получают систему с конечным числом уравнений, решая которую определяются средние молекулярные массы (ММ) образующегося полимера.

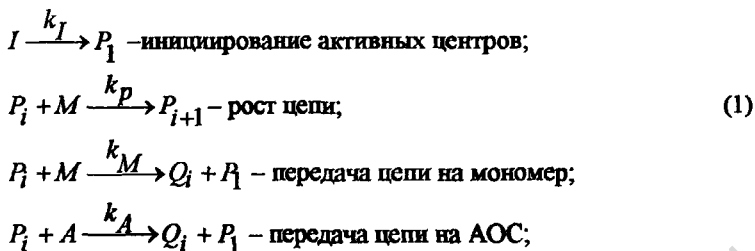
2. Математическое моделирование кинетики ионно-координационной полимеризации диенов. Моноцентровая модель

В данной главе приводятся математические модели моноцентрового механизма полимеризации на примере полимеризации бутадиена на неодимсодержащих каталитических системах на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ (тризобутилфосфат) и титансодержащих системах на основе TiCl_4 .

2.1. Прямая кинетическая задача

Под прямой задачей в химической кинетике понимается задача об определении молекулярных характеристик образующегося полимера, таких как среднечисленная и среднемассовая ММ, и самого молекулярно-массового распределения при заданных значениях констант скоростей элементарных стадий.

Неодимсодержащие катализаторы отличаются тем, что в процессе полимеризации активные центры не гибнут. Тогда кинетическая схема процесса полимеризации бутадиена на неодимсодержащей каталитической системе включает следующие элементарные стадии:



где P_i и Q_i — соответственно активные и неактивные цепи полимера длиной i ; k_P, k_M, k_A — константы скоростей реакций роста цепи, передачи цепи на мономер и АОС соответственно; M — мономер; A — алюминийорганическое соединение (АОС).

Предполагают, что константы скоростей реакций не меняют своего значения и активные центры (АЦ) формируются одновременно и “мгновенно” в начале полимеризации. Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс полимеризации бутадиена, имеет бесконечное число уравнений. Применяя метод моментов, система преобразуется к замкнутому виду:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM}{dt} &= -MP_1(k_P + k_M) - M\mu_0(k_P + k_M) \\
 \frac{dA}{dt} &= -k_A AP_1 - k_A A\mu_0 \\
 \frac{dP_1}{dt} &= -k_P MP_1 + (k_M M + k_A A)\mu_0 \\
 \frac{dQ_1}{dt} &= k_M MP_1 + k_A AP_1 \\
 \frac{d\mu_0}{dt} &= k_P MP_1 - (k_M M + k_A A)\mu_0 \\
 \frac{d\mu_1}{dt} &= 2k_P MP_1 + k_P M\mu_0 - (k_M M + k_A A)\mu_1 \\
 \frac{d\mu_2}{dt} &= 4k_P MP_1 + k_P M\mu_0 + 2k_P M\mu_1 - (k_M M + k_A A)\mu_2 \\
 \frac{d\mu_3}{dt} &= 8k_P MP_1 + 3k_P M(\mu_2 + \mu_1) + k_P M\mu_0 - (k_M M + k_A A)\mu_3 \\
 \frac{d\lambda_k}{dt} &= (k_M M + k_A A)\mu_k, \quad k = \overline{0, 3}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Начальные данные:

$$M^{(0)}=M(0), A^{(0)}=A(0), P_i^{(0)}=C_{Alb}, Q_i^{(0)}=0, \mu_k^{(0)}=\lambda_k^{(0)}=0, k=0,3 \quad (3)$$

Получить решение системы (2) с начальными данными (3) в явном виде достаточно сложно, так как уравнения нелинейны. Поэтому для решения таких систем дифференциальных уравнений используются численные методы.

Найденные значения моментов подставляют в формулы для средних ММ, которые дают количественную оценку ММР. На основании расчетных значений средних ММ можно провести начальный анализ распределения и предсказать его качественные признаки.

Для нахождения значений концентраций полимерных цепей, необходимо решить первоначальную систему дифференциальных уравнений, выписанную согласно рассматриваемой кинетической схемы, которая в этом случае считается конечной, так как задается максимальная длина цепи i образующегося полимера, и, следовательно, количество уравнений, каждое из которых характеризует скорость изменения концентрации полимерных цепей, конечно.

Разработана компьютерная программа расчета молекулярных характеристик полимера. В качестве численного метода использовался метод Рунге-Кутты 4-ого порядка точности. Вычислительный эксперимент проводился для двух неодимсодержащих каталитических систем¹. Результаты представлены на следующих графиках:

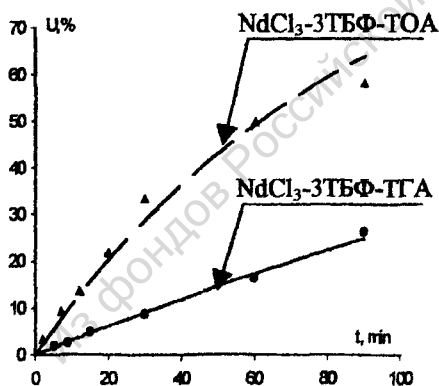


Рис.1. Зависимость конверсии мономера от времени для каталитических систем $\text{NdCl}_3\text{-3ТБФ-ТОВА}$ (штрих-линия) и $\text{NdCl}_3\text{-3ТБФ-ТГА}$ (сплошная линия). Точками и треугольниками указаны экспериментальные значения.

¹ Экспериментальные значения констант получены в лаборатории стереорегулярных полимеров Института органической химии УНЦ РАН. Автор выражает благодарность зав. лаб. академику РАН Монакову Ю.Б. за предоставленные экспериментальные материалы

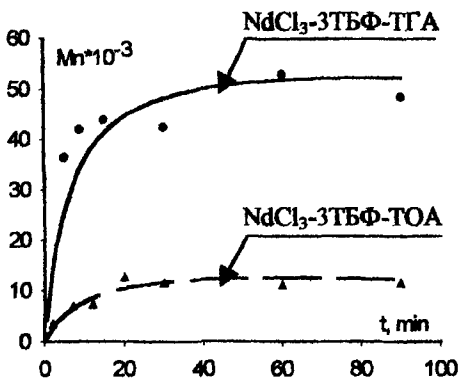


Рис.2. Зависимость средне-численной молекулярной массы от времени для ката-литических систем $NdCl_3-3TBF-TOA$ (штрих-линия) и $NdCl_3-3TBF-TGA$ (сплошная линия).

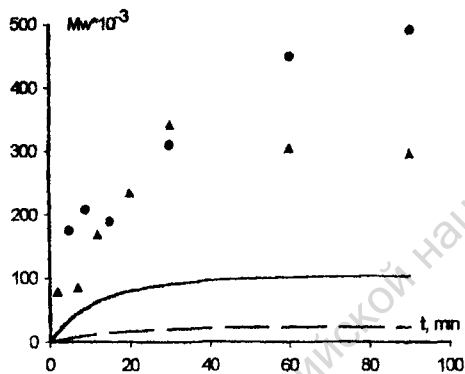


Рис.3. Зависимость средне-весовой молекулярной массы от времени для ката-литических систем $NdCl_3-3TBF-TOA$ (штрих-линия) и $NdCl_3-3TBF-TGA$ (сплошная линия).

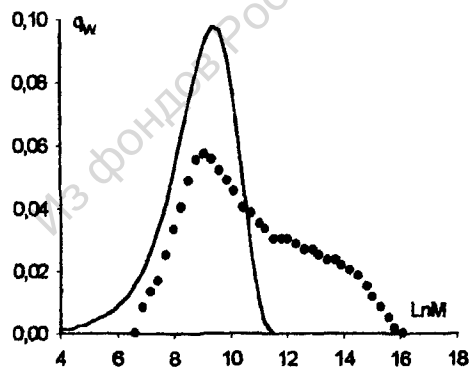


Рис.4. Соответствие расчетного (сплошная линия) и экспериментального (точки) весового ММР для ката-литической системы $NdCl_3-3TBF-TOA$ при времени $\tau=90$ мин, конверсия моно-мера $U=63,87\%$.

Из графиков видно, что решение прямой задачи удовлетворительно описывает значения конверсии мономера (рис.1.) и среднечисленной ММ (рис.2.), при этом наблюдается сильное отличие в значениях средневесовой ММ (рис.3.). Расчетная кривая ММР (рис.4.) сужена, в то время как экспериментальная кривая характеризуется широким размахом своих значений по молекулярным массам.

Сильное отличие в экспериментальных и прогнозируемых значениях средневесовой ММ и кривых ММР обусловлено использованием одноцентровой модели полимеризации, в то время как лантанидсодержащие каталитические системы являются кинетически неоднородными. Тем не менее, тот факт, что построенная модель хорошо описывает конверсию мономера и среднечисленную молекулярную массу дает возможность решать обратную кинетическую задачу.

2.2. Обратная кинетическая задача

В химической кинетике обратная задача связана с поиском констант скоростей всех или нескольких элементарных стадий на основании экспериментально полученных данных об изменениях значений характеристик полимера. Возникновение проблемы поиска констант связано с тем, что не всегда экспериментально удается получить весь набор кинетических параметров. Из всех известных методов для решения обратных задач кинетики полимеризации, широкое распространение получил метод прямой задачи, который заключается в расчете зависимостей для реагентов предполагаемой кинетической схемы процесса, и последовательном сопоставлении вычисленных значений с соответствующими экспериментальными данными.

Рассматривается кинетическая схема полимеризации бутадиена на неодимсодержащих каталитических системах (1). Решение обратной задачи ищется в два этапа.

На первом этапе, в силу того, что точность экспериментальных данных для конверсии мономера гораздо выше, чем у значений средних молекулярных масс, целесообразнее минимизировать функционал:

$$Z = \sum_{i=1}^n [U^{эксп}(t_i) - U(t_i)]^2 \quad (4)$$

где n – количество экспериментальных значений; $U^{эксп}(t_i)$ и $U(t_i)$ – экспериментальное и расчетное значение конверсии для времени t_i .

Зависимость конверсии мономера от времени имеет следующий вид:

$$U(t) = 1 - \exp(-tk_p C_{AЦ}) \quad (5)$$

На втором этапе минимизируем функционал:

$$R(k_p, k_M, k_A, P_1^{(0)}) = \sum_{i=1}^n [M_n^{\text{эксн}}(t_i) - M_n(t_i)]^2 \rightarrow \min \quad (6)$$

где $M_n^{\text{эксн}}(t_i)$ и $M_n(t_i)$ – значения среднечисленной молекулярной массы от времени, полученных в результате эксперимента и расчетов соответственно.

Создана программа для расчета кинетических параметров процесса, в качестве оптимизационного метода был применен метод Хука-Дживса, отличающийся быстрой сходимостью.

Для оценки получаемых значений оптимизируемых параметров был проведен вычислительный эксперимент порядка 20 модельных расчетов с различными начальными значениями оптимизируемых параметров. В таблице 1 представлены относительные погрешности расчета констант:

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации бутадиена на каталитической системе NdCl_3 , 3ТБФ-ТОА

	$C_{\text{АЦ}} \times 10^4$ моль/л	k_p $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	$k_M \times 10^2$ $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	k_A $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	$(k_p \cdot C_{\text{АЦ}}) \times 10^3$ мин ⁻¹
Эксперимент	6,5	17,4	2,4	1,5	11,3
Расчет	5,7	20,1	3,8	2,1	11,5
Погрешность $\epsilon, \%$	14	14	40	30	2

По таблице видно, что с наибольшей точностью определяется произведение $k_p C_{\text{АЦ}}$. Поскольку, принято считать, что ошибка эксперимента составляет 10-20%, погрешность 14% для k_p и $C_{\text{АЦ}}$ является вполне удовлетворительным результатом. Константы k_M и k_A рассчитаны с гораздо большей погрешностью, при которой правильнее говорить не об определении констант, а об их оценке. Это обусловлено тем, что обе реакции передачи цепи приводят к одинаковому эффекту уменьшения значения молекулярной массы полимера, и только вследствие того, что скорость передачи цепи на мономер связана с экспериментально определяемой концентрацией мономера, разделение влияния двух указанных процессов возможно.

Близость расчетных значений конверсии и среднечисленной ММ для каталитической системы NdCl_3 , 3ТБФ-ТОА к реальным показана на рис. 5. Можно отметить хорошую согласованность между расчетными и экспериментальными значениями представленных параметров.

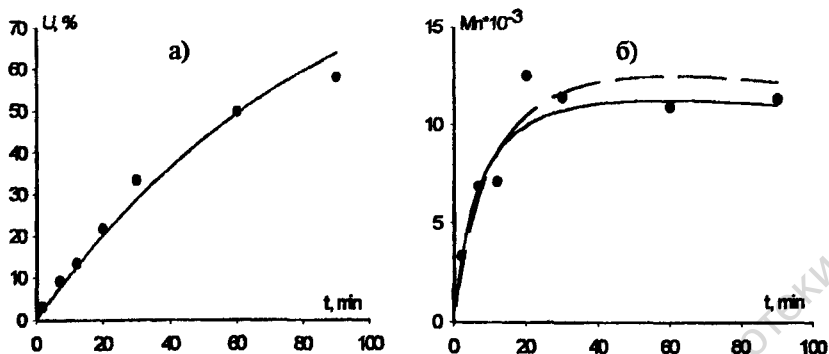


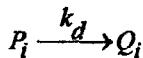
Рис.5. Зависимости для конверсии мономера (а) и среднечисленной молекулярной массы (б) с кинетическими константами, рассчитанными при решении обратной задачи.

Приведенная методика решения обратной задачи поиска кинетических констант полимеризации бутадиена на неодимсодержащих каталитических системах имела целью выявить, насколько велика погрешность ее использования при исследовании других, менее изученных каталитических систем. Поскольку, погрешности экспериментальных измерений варьируются в пределах 10-20 %, то погрешности модели вполне удовлетворительны для расчетов.

Апробированная на неодимсодержащих каталитических системах методика и программное обеспечение решения обратных задач определения кинетических констант были применены для исследования процесса полимеризации изопрепа на промышленно используемых титансодержащих каталитических системах.

Эти процессы характеризуются большими скоростями роста, поэтому экспериментально определить значения параметров на начальном этапе полимеризации достаточно сложно. Для таких систем целесообразнее определять константы численным путем, не проводя дополнительных экспериментов.

Кинетическая схема дополняется реакцией гибели активных центров:



Для титансодержащих систем характерно то, что стадия иницирования активных центров проходит обособленно от самого процесса полимеризации, поэтому будем считать стадию иницирования прошедшей и для простоты расчетов полагать, что константы скоростей стадий являются

постоянными величинами. В этом случае, кинетическая схема содержит четыре стадии: роста цепи, передачи цепи на мономер, передачи цепи на АОС и стадию гибели АЦ.

Математически процесс описывается системой из бесконечного числа обыкновенных дифференциальных уравнений. Добавление новой стадии в кинетическую схему влияет только на вид получаемых уравнений, но не на их количество.

Для перехода от системы с бесконечным числом уравнений к системе с конечным числом уравнений, применяется метод моментов.

Обратная задача для титансодержащей системы решается аналогично. Так как концентрация активных центров $C_{AЦ}(t)$ с течением времени уменьшается, определяется ее функциональная зависимость, подчиняющаяся экспоненциальному закону:

$$C_{AЦ}(t) = P_1^{(0)} \exp(-k_d t) \quad (7)$$

Тогда на первом этапе ищут минимум функционала:

$$Z(k_p, k_d, P_1^{(0)}) = \sum_{i=1}^n \left[U_{\text{эксн}}^{(i)} - \left(1 - \exp\left(\frac{k_p}{k_d} (C_{AЦ}(t) - C_{AЦ}^{(0)}) \right) \right) \right]^2 \quad (8)$$

На втором этапе, при минимизации функционала:

$$R(k_p, k_M, k_A, k_d, P_1^{(0)}) = \sum_{i=1}^n \left[M_n^{\text{эксн}}(t_i) - M_n(t_i) \right]^2 \rightarrow \min \quad (9)$$

величины $P_1^{(0)}$, k_p и k_d считаются постоянными.

Расчитанные при решении обратной кинетической задачи параметры полимеризации изопрена представлены в таблице 2:

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации изопрена

Каталитическая система	k_p ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$)	k_M ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$)	k_A ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$)	k_d мин^{-1}	$C_{AЦ}$ (% от TiCl_4)
$\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1060	0,65	6,8	0,016	0,96
$\text{TiCl}_4\text{-пипериллен-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1040	0,48	3,1	0,015	2,01
$\text{TiCl}_4\text{-ДФО-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1440	0,48	3,8	0,013	1,14
$\text{TiCl}_4\text{-ДФО-пипериллен-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1700	0,82	7,8	0,007	2,20

Согласно таблице, увеличение активности каталитических систем при введении модифицирующих добавок происходит в результате изменения кинетических параметров полимеризации изопрена. Так, введение в каталитическую систему $TiCl_4$ -ТИБА пиперилена приводит к двукратному увеличению концентрации активных центров, которое наблюдается как при использовании каталитического комплекса с ДФО, так и в его отсутствие. Добавление в каталитический комплекс ДФО, вызывает повышение константы скорости реакции роста в 1,4–1,7 раз, при этом концентрация активных центров полимеризации практически не меняется. При этом влияние указанных добавок при их совместном введении аддитивное.

Графические зависимости для конверсии мономера и среднечисленной молекулярной массы для титансодержащей каталитической системы представлены на рис.6. и рис.7

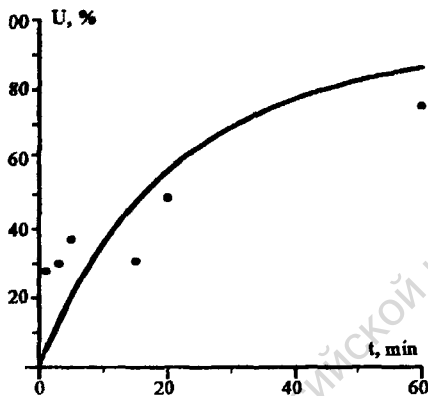


Рис.6. Зависимость для конверсии мономера на каталитической системе $TiCl_4$ -ДФО-пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$. Точки – экспериментальные значения; сплошная линия – значения параметров при решении обратной задачи

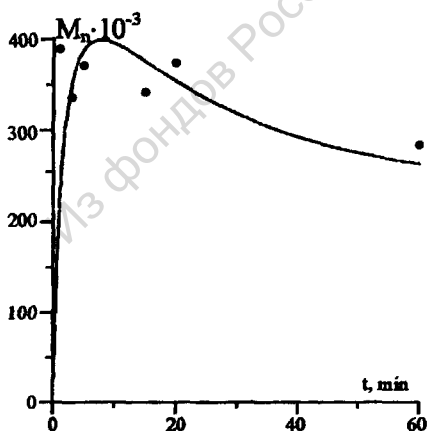


Рис.7. Зависимость для среднечисленной молекулярной массы на каталитической системе $TiCl_4$ -ДФО-пиперилен- $Al(i-C_4H_9)_3$. Точки – экспериментальные значения; сплошная линия – значения параметров при решении обратной задачи

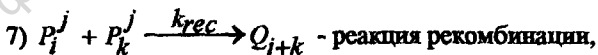
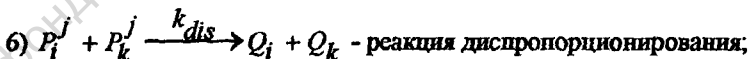
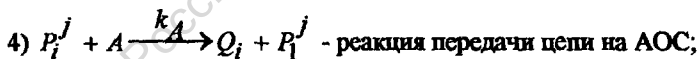
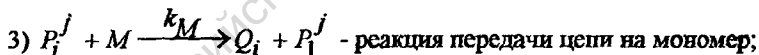
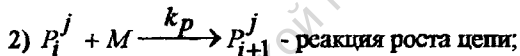
Анализируя рис. 6 и рис. 7, можно говорить, что графические зависимости для конверсии мономера и среднечисленной молекулярной массы удовлетворительно описывают экспериментальные значения. То есть, кинетические параметры, найденные при решении обратной задачи, объективны.

Таким образом, применение методов математического моделирования позволяет строить модели, описывающие полимеризационный процесс, и дающие возможность решать как прямую, так и обратную кинетические задачи.

3. Математическое моделирование кинетики ионно-координационной полимеризации диенов. Многоцентровая модель

В последнее время исследователи сходятся на том, что большая часть катализаторов Циглера-Натта кинетически неоднородна, то есть в каталитических системах сосуществуют активные центры полимеризации, отличающиеся друг от друга своими кинетическими параметрами.

Полимеризационный процесс может быть охарактеризован набором из следующих элементарных стадий:



где j – указывает номер типа АЦ, ведущего полимеризацию, $j = 1, n$;

Процессы, содержащие реакции передач цепи на низкомолекулярные агенты, были рассмотрены выше, и характерны для полимеризации диенов на неодимсодержащих катализаторах. Кинетическая схема содержит четыре стадии: иницирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и передачи цепи на АОС.

При создании математической модели предполагается, что константы скоростей элементарных стадий не меняют своего значения в ходе процесса. Применяя метод моментов, система из бесконечного числа дифференциальных уравнений преобразуется в конечную систему. Сами моменты ММР рассчитываются по следующей формуле:

$$\mu_k^j(t) = \sum_{i=2}^{\infty} P_i^j(t) \cdot i^k, \quad \lambda_k(t) = \sum_{i=2}^{\infty} Q_i(t) \cdot i^k, \quad k = \overline{0, 3}, \quad (10)$$

где $\mu_k^j(t)$ - моменты k -ого порядка активных (растущих) цепей полимера на j -ом типе АЦ, $\lambda_k(t)$ - моменты k -ого порядка неактивных цепей полимера.

В дальнейшем значения моментов подставляют в формулы для нахождения M_n , M_w и M_z , позволяющих определять усредненные характеристики молекулярно-массового распределения суммарно для всех типов активных центров и отображающих общую картину всего процесса полимеризации:

$$M_n(t) = M_0 \frac{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)}{\lambda_0(t) + \sum_{j=1}^n \mu_0^j(t)}, \quad M_w(t) = M_0 \frac{\lambda_2(t) + \sum_{j=1}^n \mu_2^j(t)}{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)} \quad (11)$$

$$M_z(t) = M_0 \frac{\lambda_3(t) + \sum_{j=1}^n \mu_3^j(t)}{\lambda_2(t) + \sum_{j=1}^n \mu_2^j(t)}$$

где M_0 - молекулярная масса мономера.

Значения молекулярных характеристик фракций полимера, образованного на различных типах АЦ производятся по выражениям (12):

$$M_n^j(t) = M_0 \frac{\mu_1^j(t) + \lambda_1^j(t)}{\mu_0^j(t) + \lambda_0^j(t)}, \quad M_w^j(t) = M_0 \frac{\mu_2^j(t) + \lambda_2^j(t)}{\mu_1^j(t) + \lambda_1^j(t)}, \quad (12)$$

$$M_z^j(t) = M_0 \frac{\mu_3^j(t) + \lambda_3^j(t)}{\mu_2^j(t) + \lambda_2^j(t)}$$

Для нахождения взаимосвязи между молекулярными массами, полученными на каждом типе активных центров, и всего полимера, преобразовывают выражения (1) и (12) для M_n и M_w , так как именно они представляют больший интерес, с учетом уравнений для скоростей реакций инициирования W_i , роста цепи W_p и передач цепи на мономер W_m и АОС W_A :

$$M_n(t) = \sum_{j=1}^n \frac{W_M^j + W_A^j + W_I^j}{W_M + W_A + W_I} M_n^j(t), \quad M_w(t) = \sum_{j=1}^n \frac{W_p^j}{W_p} M_w^j(t) \quad (13)$$

Был проведен вычислительный эксперимент для каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТГА}$ с четырьмя типами активных центров.

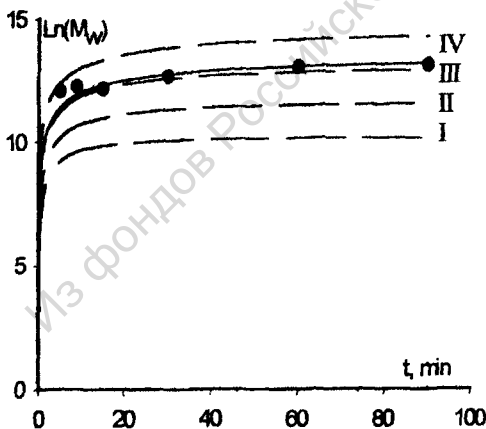


Рис. 8 Зависимость для средневесовой молекулярной массы.

Точки — экспериментальные значения M_w ; пунктирные линии — зависимости для M_w на каждом типе АЦ; сплошная линия — усредненная M_w для всего полимера в целом.

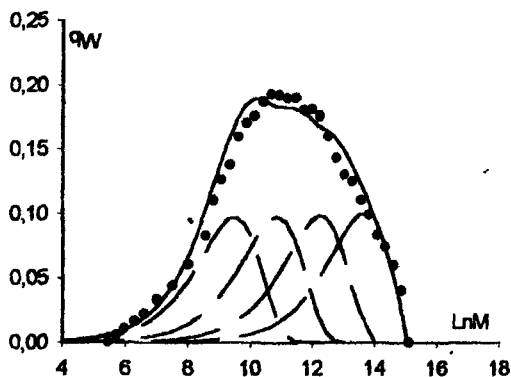


Рис. 9 Весовое ММР для времени $t=60$ min, конверсия мономера $U=14\%$. Точки — экспериментальные значения ММР; пунктирные линии — кривые ММР для каждого типа АЦ; сплошная линия — кривая ММР для всего полимера в целом.

Согласно графикам, значения усредненной средневесовой молекулярной массы, вычисленные по выражениям (13), удовлетворительно описывают экспериментально полученные значения. Расчет молекулярных масс по формулам (11) показал, что значения усредненных масс совпадают со значениями, полученными при использовании выражений (13).

Можно сделать вывод, что при использовании полицентральной модели эффект несоответствия экспериментальных и расчетных значений, ярко выраженный для средневесовой молекулярной массы при использовании одноцентральной модели полимеризации, отсутствует на рис. 9.

Таким образом, видимое соответствие между экспериментальными и прогнозируемыми значениями для средневесовой ММ и кривыми ММР является важным свидетельством адекватности применяемой полицентральной модели для рассматриваемой неодимсодержащей каталитической системы.

Предлагаемая методика может быть применена для исследования широкого класса полимеризационных процессов с другими кинетическими схемами. Аналитические зависимости ММ для ряда процессов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Выражения для средних ММ при различных типах полимеризации:

	Кинетическая схема	Зависимости для ММ
1. Полимеризация без реакции гибели активных центров	$P_i^j + M \xrightarrow{k_p^j} P_{i+1}^j$ $P_i^j + M \xrightarrow{k_M^j} Q_i + P_i^j$ $P_i^j + A \xrightarrow{k_A^j} Q_i + P_i^j$	$M_n(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_M^j + W_A^j}{\sum_{j=1}^n W_M + W_A} M_n^j(t)$ $M_w(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_P^j}{\sum_{j=1}^n W_P} M_w^j(t)$
	$I \xrightarrow{k_I^j} P_1^j$	$M_n(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_M^j + W_A^j + W_I^j}{\sum_{j=1}^n W_M + W_A + W_I} M_n^j(t)$
2. Полимеризация с гибелью активных центров	$P_i^j + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^j$ $P_i^j + M \xrightarrow{k_M} Q_i + P_i^j$ $P_i^j + A \xrightarrow{k_A} Q_i + P_i^j$ $P_i^j \xrightarrow{k_d} Q_i$	$M_n(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_M^j + W_A^j + W_d^j}{\sum_{j=1}^n W_M + W_A + W_d} M_n^j(t)$ $M_w(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_P^j}{\sum_{j=1}^n W_P} M_w^j(t)$
3. Безобрывная полимеризация	$P_i^j + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^j$	$M_n(t) = \frac{\sum_{j=1}^n k_p^j}{\sum_{j=1}^n k_p^j} M_n^j(t)$ $M_w(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_P^j}{\sum_{j=1}^n W_P} M_w^j(t)$
4. Радикальная полимеризация	$I \xrightarrow{k_i} 2P_1^j$ $P_i^j + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^j$ $P_i^j + M \xrightarrow{k_M} Q_i + P_i^j$ $P_i^j + P_k^j \xrightarrow{k_{dis}} Q_i + Q_k$ $P_i^j + P_k^j \xrightarrow{k_{rec}} Q_{i+k}$	$M_n(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_M^j + W_{dis}^j + W_{rec}^j}{\sum_{j=1}^n W_M + W_{dis} + W_{rec}} M_n^j(t)$ $M_w(t) = \frac{\sum_{j=1}^n W_P^j}{\sum_{j=1}^n W_P} M_w^j(t)$

Сравнивая полученные соотношения, можно сделать вывод, что выражения для средневесовых молекулярных масс постоянны для всех рассматриваемых типов полимеризаций и зависят только от скорости роста полимерной цепи. Зависимости для среднечисленной молекулярной массы определяются отношением скоростей стадий ограничения роста цепи. То есть, именно на среднечисленной молекулярной массе отражается кинетическая схема процесса, что и дает возможность решать обратные кинетические задачи.

ВЫВОДЫ

1. Созданы кинетические модели ионно-координационной полимеризации диенов, позволяющие решать как прямую задачу определения молекулярных характеристик, так и обратную задачу поиска кинетических констант.
2. Разработано математическое обеспечение в виде комплекса алгоритмов и программ решения прямых и обратных задач для систем дифференциальных уравнений, описывающих кинетику ионно-координационной полимеризации диенов, которое может быть использовано при анализе родственных каталитических реакций.
3. Анализ решения прямой задачи для неодимсодержащих катализаторов показал, что несоответствие с экспериментальными значениями ярко выражено для средневесовой ММ, в то время как для конверсии мономера и среднечисленной ММ отклонения расчетных кривых от экспериментальных невелики.
4. Рассчитаны кинетические параметры для промышленно используемых титансодержащих катализаторов. Показано, что введение дифенилоксида приводит к увеличению k_p , а присутствие пиперилена в каталитической системе к увеличению концентрации C_{Al} , при этом влияние добавок при их совместном введении аддитивное.
5. Построена кинетическая модель полицентрового механизма полимеризации. На ее основе получено решение прямой задачи нахождения средних молекулярных характеристик и построения молекулярно-массового распределения.
6. Установлены линейные зависимости между средними молекулярными массами всего полимера и молекулярными массами для каждого типа АЦ при различных кинетических моделях полимеризации диенов.

7. Показано, что зависимость для M_N определяется отношением скоростей элементарных стадий ограничения роста цепи, а для M_w отношением скоростей реакций роста цепи. Добавление новых стадий в кинетическую схему сказывается на расчете среднечисленной ММ всего полимера, в то время, как средневесовая ММ не зависит от присутствия остальных элементарных стадий в кинетической схеме.

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. Усманов Т.С., Максютובה Э.Р., Спивак С.И. Математическое моделирование процесса полимеризации бутадиена на лантанидсодержащих катализаторах // Доклады РАН. – 2002. – Т.387, №6. – С. 793-796.
2. Усманов Т.С., Максютובה Э.Р., Гатауллин И.К., Спивак С.И., Усманов С.М., Монаков Ю.Б. Обратная кинетическая задача ионно-координационной полимеризации диенов // Высокомолекул. соед. – 2003. – сер. А. – Т.45, №2. – С.181-187.
3. Максютובה Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Монаков Ю.Б., Мустафина С.А. Обратные задачи кинетики ионно-координационной полимеризации // Обзорение прикл. и пром. матем. – 2001. – Т.8, №1. – С. 403.
4. Максютובה Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Сантова Ф.Ф., Монаков Ю.Б. Математическая модель процесса полимеризации изопрена на катализаторах Циглера-Натта // Обзорение прикл. и пром. матем. – 2001. – Т.8, №2. – С.642-643.
5. Усманов Т.С., Мустафина С.А., Максютובה Э.Р., Спивак С.И. Полицентровые модели ионно-координационной полимеризации диенов // Труды Средневолжского математического общества. – 2003. – Т.5, №1. – С.87-92.
6. Максютובה Э.Р., Усманов Т.С., Сантова Ф.Ф., Мустафина С.А., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. Математическая модель многоцентровой полимеризации изопрена на катализаторах Циглера-Натта // Обзорение прикл. и пром. матем. – 2002. – Т.9, №2. – С. 418-419.
7. Максютובה Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И. Поиск кинетических параметров при ионно-координационной полимеризации бутадиена // В сб. матер. Второй Всерос. Школы-сем. "Обратные задачи химии", Бирск, 2001, Ч. 2, с.26-29.
8. Спивак С.И., Усманов Т.С., Мустафина С.А., Максютובה Э.Р. Расчет кинетических параметров полимеризации диенов // В сб. тр. 15 Меж-

- дународной научн. конф. "Математические методы в технике и технологиях" ММТТ-15. – Тамбов. – 2002. – Т.6. – С.190-191.
9. Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Мустафина С.А., Сайтова Ф.Ф., Спивак С.И. Прямая и обратная задачи полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта // В сб. матер. Третьей Всерос. Школы-сем. "Обратные задачи химии". – Бирск. – 2003. – Вып. 8. – С. 45-54.
 10. Усманов Т.С., Мустафина С.А., Максютова Э.Р., Спивак С.И. Многоцентровые модели ионно-координационной полимеризации диенов // В сб. тр. межд. конф. "Спектральная теория дифференциальных операторов и родственные проблемы". – Стерлитамак. – 2003. – Т.2. – С. 269-276

Из фондов Российской национальной библиотеки

Максютова Эльвира Раисовна

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 09.10.2003 г. Бумага офсетная. Формат 60x84/16.
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе.
Усл.печ. л. 1,27. Уч.-изд.л. 1,43. Тираж 100 экз. Заказ 676.

*Редакционно-издательский отдел
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.*

Из фондов Российской национальной библиотеки

62. 01

РНБ Русский фонд

2005-4

10915

Из фондов Российской национальной библиотеки

Библиотека
г. С.-Петербурга
3 ОКТ 2003