

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541.64:542.952

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ ОДНОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ МАРКОВА

*Крейцер Т. В., Гольдин П. О.*

Сополимеризацию этилена и пропилена на катализаторах типа Циглера моделировали на ЭВМ поглощающей цепью Маркова. Описан алгоритм расчета. Показано, что регулярность чередования мономерных звеньев в цепи сополимера сложным образом зависит от содержания регулятора молекулярной массы (водорода). Определены возможности аппарата марковской цепи для решения обратной кинетической задачи.

Применение аппарата марковских цепей для описания статистики бинарной сополимеризации позволяет исчерпывающе характеризовать строение цепи сополимера [1, 2]. Однако трудности практической реализации расчетов до настоящего времени вынуждали исследователей ограничиваться рассмотрением длин блоков  $r$  звеньев одного типа ( $r \leq 3$ ), преубеждаясь в сложных случаях реакциями обрыва и переноса цепи, привлекать метод производящих функций [3] и т. п. В то же время опыт использования матричного варианта метода цепей Маркова в сочетании с ЭВМ оказался весьма плодотворным для расчетов ММР гомополимеров [4].

В настоящей работе предлагается матричный способ моделирования сополимеризации на ЭВМ методом марковских цепей и приводятся некоторые результаты расчетов этим методом применительно к синтезу сополимеров этилена и пропилена на катализаторах типа Циглера.

В промышленности сополимеризация этилена и пропилена обычно реализуется в стационарных условиях, т. е. в проточном реакторе смешения при постоянном содержании реагентов в растворе. Поэтому рост цепи сополимера можно достаточно строго описать однородной цепью Маркова [5], считая акты присоединения молекул сомономеров невозвратными состояниями, а передачу и обрыв цепи — поглощающими.

Идентификация матрицы переходных вероятностей  $P$  представляет собой сложную самостоятельную задачу. Вследствие этого в качестве объекта исследования нами был выбран процесс сополимеризации этилена и пропилена на гомогенной катализитической системе  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . В отличие от многих систем типа Циглера данный катализитический комплекс в рабочем диапазоне соотношения компонент характеризуется большей однородностью активных центров (полидисперсность гомополимеров  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ ). Кроме того, на основании экспериментальных исследований кинетическими и физическими методами [6, 7] построено адекватное описание кинетики гомо- и сополимеризации [8, 9], коэффициенты которого нетрудно использовать для расчетов методом цепей Маркова.

В дальнейшем будем считать, что стохастическая одношаговая матрица переходных вероятностей  $P$  построена и идентифицирована исходя из кинетической модели [8]. Элементами матрицы  $P$  являются выражения для скоростей четырех элементарных реакций роста и двух важнейших реак-

ций ограничения цепи (перенос при участии водорода и обрыв на примесях). Пенультимативным эффектом как обычно пренебрегали.

Для данной катализитической системы были приняты следующие константы скоростей роста, обрыва и передачи цепи (A – этилен, B – пропилен, H – водород, S – «яды»):  $k_{AA}=120 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  – константа скорости реакции присоединения мономера A;  $k_{AB}=7,36 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  – константа скорости реакции присоединения мономера B;  $k_{AH}=0,2 \cdot 10^{-1} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  – константа скорости реакции передачи цепи на водород;  $k_{AS}=0,2 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  – константа скорости обрыва цепи. Аналогично для состояния B:  $k_{BA}=7,36$ ;  $k_{BB}=0,476$ ;  $k_{BH}=0,2$ ;  $k_{BS}=0,1 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ . Концентрации соответствующих реагентов следующие:  $c_A=0,223$ ,  $c_B=0,27 \cdot 10^{-1}$ ,  $c_H=0,18 \cdot 10^{-2}$ ,  $c_S=0,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль H}_2\text{O/л}$ .

Вероятности переходов из одного состояния в другое за один шаг рассчитывали по формуле

$$P_{ij} = \frac{c_j k_{ij}}{\sum_i c_i k_{ij}},$$

тогда одношаговая матрица переходных вероятностей  $P$  будет

$$\begin{matrix} & \text{A} & \text{B} & \text{H} & \text{S} \\ \text{A} & 0,992 & 0,74 \cdot 10^{-2} & 0,13 \cdot 10^{-5} & 0,14 \cdot 10^{-3} \\ \text{B} & 0,926 & 0,072 & 0,2 \cdot 10^{-3} & 0,11 \cdot 10^{-2} \\ \text{H} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \text{S} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix}$$

Приведем  $P$  к каноническому виду так, чтобы поглощающие состояния (обрыв и передача цепи) находились в первых строках матрицы

$$P_{\text{КАН}} = \begin{matrix} & \text{SH} & \text{AB} \\ \text{S} & I & 0 \\ \text{H} & \cdots & \cdots \\ \text{A} & R & Q \end{matrix}, \quad (1)$$

где  $I$  – единичная подматрица и  $0$  – нулевая. Подматрица  $R$  [10] отвечает за поведение цепи в одном из поглощающих состояний, а подматрица  $Q$  характеризует эргодическое множество цепи. Тогда фундаментальная матрица цепи

$$N = (I - Q)^{-1} \quad (2)$$

характеризует поэлементно среднее время пребывания в каком-либо выбранном для исследования состоянии.

Вектор  $\tau = N\xi$  ( $\xi$  – единичный вектор) дает среднее число шагов до поглощения при начальном состоянии  $S_j$ , отличном от поглощающего. Очевидно, что величина  $\tau$  характеризует общее число присоединившихся мономерных звеньев, начиная с некоторого номера  $j$  до момента прекращения роста цепи.

Дисперсии, соответствующие этим величинам, рассчитываются по формулам

$$D_N = (2N_{dq} - I)N\xi - N_{sq} \quad (3)$$

$$D_\tau = (2N - I)\tau - \tau_{sq}, \quad (4)$$

где  $N_{sq} = \{n_{ij}^2\}$  – диагональная матрица, полученная из  $N$ ,  $\tau_{sq} = \{\tau_i^2\}$ .

Распределение вероятностей поглощения цепи за время  $n$  характеризует среднюю степень полимеризации  $\langle \overline{DP} \rangle$  в момент  $n$

$$\langle \overline{DP} \rangle_n = P[T=n] = P_T^{(0)} Q^{n-1} (R\xi), \quad (5)$$

где  $P_T^{(0)} = (P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, \dots)$  — вектор распределения вероятностей начального старта из невозвратимых состояний цепи.

Отметим, что общий метод подсчета всех моментов распределения выражается итеративной процедурой

$$t_n = t_i + (N-I) \sum_{r=1}^{n-1} \binom{n}{r} t_r \quad (6)$$

и тогда  $\langle \bar{DP} \rangle_n = P_T^{(0)} t_n$ .

Выражение (5) очевидным образом можно преобразовать к ММР, а из уравнения (6) можно вычислить полидисперсность сополимера.

Вероятность встретить в цепи  $k$  одинаковых звеньев  $P_{HC}^k$  описывается выражением [5]

$$P_{HC}^k = \begin{cases} I - H, & k=0 \\ H \cdot H_{dg}^{k-1} [I - H_{dg}], & k>0, \end{cases} \quad (7)$$

где  $H$  — матрица, характеризующая число перемен состояний в цепи

$$H = [N - I] N_{dg}^{-1} \quad (8)$$

Фракционирование по молекулярной массе в рамках рассматриваемого алгоритма не представляет трудностей.  
Пусть

$$g_j = \frac{\sum_{j=n_1}^{n_2} k_j N_j}{\sum N_j}, \quad (9)$$

где  $g_j$  — фракция с  $\langle \bar{DP} \rangle_n = j$ . Тогда композиционная неоднородность, т. е. состав сополимера по фракциям, рассчитывается умножением выражения (7) на  $g_j$ . Можно показать, однако, что для сополимеризации статистическим объектом следует считать макромолекулы с  $j \geq 400$  и что предлагаемый метод неприменим для описания олигомеризации.

Средняя блочность  $M_i[r_i]$ , характеризующая вероятность присоединения  $r$  звеньев типа  $i$  подряд, определяется соотношением

$$M_i[r_i] = 1 / (1 - P_{ii}), \quad (10)$$

а дисперсия по длинам блоков равна

$$D_i[r_i] = P_{ii} / (1 - P_{ii}), \quad (11)$$

где  $P_{ii}$  — диагональные элементы матрицы  $P$  (за исключением поглощающих состояний), характеризующие вероятность присоединения одинаковых звеньев подряд.

Тогда зависимость блочности сополимера от молекулярной массы (блочность по фракциям) можно охарактеризовать величиной

$$P_{BL}^k = \frac{P_{HC}^k g_j}{M_i[r_i]} \quad (12)$$

Наконец, средний состав сополимера определяется выражением

$$\bar{l}_H = l_2 / l_1 \quad (13)$$

с дисперсией

$$D_{l_H} = D_{l_1} + D_{l_2}, \quad (14)$$

где  $l_1, l_2$  — средние числа попаданий в различные состояния.

Таким образом, используя формулы (1) — (14) в рамках соответствующего алгоритма, можно расчетным методом исчерпывающе характеризовать строение сополимера, включая фракционный состав и регулярность чередования мономерных звеньев вдоль цепи.

Алгоритм метода расчета, описанного выше, реализован в виде программы на ФОРТРАНе для ЭВМ «Минск-32».

Следует иметь в виду, что при расчетах на ЭВМ большое значение приобретает проблема невырожденности матриц  $Q$ ,  $N$ ,  $H$ . Для нахождения собственных функций и собственных чисел соответствующих матриц в случае сингулярности использовали алгоритмы с удвоенной и уточненной точностью.

В качестве иллюстрации возможностей метода рассмотрим влияние концентрации регулятора молекулярной массы (водорода) на структурные характеристики сополимера.

#### Изменение структуры сополимера в зависимости от состава реакционной смеси гексан — этиленпропилен — водород \*

Вариант, %	Состав газовой фазы, мол. %		Состав раствора, моль/л			Мольное соотношение в растворе			Мольный состав сополимера $C_2H_4/C_6H_6$	Дисперсия по составу	Средний размер блока $C_2H_4$	Дисперсия блочности
	$C_6H_6$	$H_2$	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$H_2$	$C_2H_4/C_3H_6$	$C_2H_4/H_2$	$C_3H_6/H_2$				
1	2	15	0,1064	0,0141	0,0020	7,55	54,29	7,19	118	230	119	118
2	2	25	0,1002	0,0160	0,0037	6,25	27,08	4,32	83	49	99	90
3	8	15	0,0921	0,0542	0,0019	1,70	48,47	28,53	27	22	28	20
4	8	25	0,0865	0,0631	0,0037	1,37	23,38	17,05	22	20	23	22

\* Равновесный состав фаз рассчитывали на ЭВМ по методу Чao и Сидера [11].

На рис. 1 представлена зависимость степени полимеризации от содержания водорода и пропилена в реакционной среде. Отметим, что распределение макромолекул по составу (рис. 2) в тех же условиях существенно изменяется при изменении содержания водорода (кривые 1—4). Изменение значений наиболее вероятного состава сополимера при изменении концентрации водорода нетрудно объяснить влиянием термодинамических факторов (таблица). В реальных условиях сополимеризация этилена и пропилена проводится в растворе *n*-гексана (бензина) при использовании газообразных сомономеров в смеси заданного состава. Как видно из таблицы, изменение содержания регулятора молекулярной массы (водорода) существенно влияет на соотношение мольных концентраций сомономеров в растворе.

Перераспределение доли этилена и пропилена в растворе *n*-гексана при изменении содержания водорода (таблица) влияет также на блочность (рис. 3), причем эти изменения коррелированы с составом сополимера. Отметим, что распределение макромолекул по составу отличается от нормального, что, по-видимому, связано с учетом реакций ограничения цепи.

Композиционная неоднородность сополимера, как известно, представляет собою сложную поверхность в пространстве трех измерений (вероятность, степень полимеризации, состав). На рис. 4 и 5 приведены сечения этой поверхности для четырех рассматриваемых вариантов, причем рис. 5 более удобен для сопоставления с обычными экспериментальными результатами. Как видно из рис. 4 и 5, при большем содержании этилена в сополимере композиционная неоднородность зависит от содержания водорода главным образом в высокомолекулярных фракциях. Напротив, при увеличении доли пропилена влияние содержания водорода на состав сополимера заметно на низкомолекулярных образцах.

При рассмотрении рис. 4 нетрудно различить вклад двух типов реакций, определяющих вероятность заданного состава при разных значениях

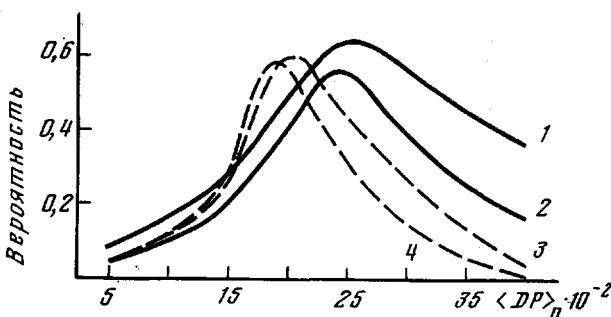


Рис. 1. Распределение макромолекул сополимера по степени полимеризации. Здесь и на рис. 2–5 номера кривых соответствуют номерам вариантов в таблице

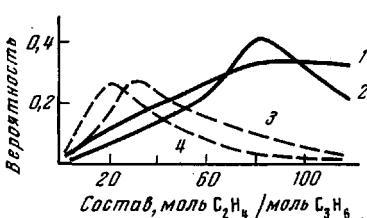


Рис. 2. Распределение сополимера по составу

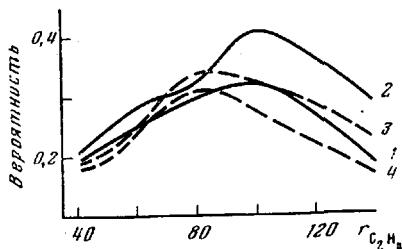


Рис. 3. Блочность сополимера (по этилену);  $r_{C_2H_4}$  – длина блока звеньев этилена

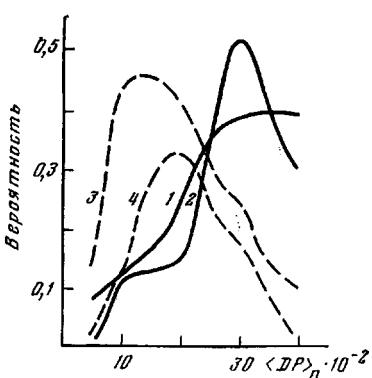


Рис. 4. Сравнительная вероятность состава сополимера по фракциям

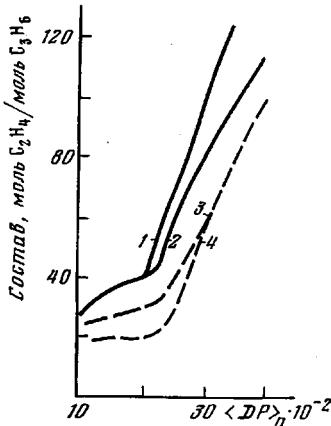


Рис. 5. Композиционная неоднородность сополимера

молекулярной массы. Эти различия объясняются принятым в модели предположением о меньшей скорости реакции передачи на водород растворенных цепей с последним присоединившимся звеном этилена.

Нужно подчеркнуть, что экспериментальное измерение композиционной неоднородности образцов сополимеров, синтезированных в стационарных условиях, позволило бы в ряде случаев, пользуясь закономерностями рис. 5, оценить соотношение констант скоростей реакций передачи с этиленового и пропиленового звеньев на водород для различных каталитических систем.

Рассмотрим далее возможности предлагаемого алгоритма для решения обратной задачи, т. е. для сравнительной оценки скоростей элементарных реакций по результатам структурного исследования сополимеров.

Отметим предварительно, что обратная задача может быть корректно поставлена лишь при выполнении следующих условий: 1) центры роста в данной системе близки по активности; 2) содержание сомономеров в растворе близко к равновесному (постоянно); 3) константы сополимеризации определены независимым методом; 4) доминирует один тип реакций ограничения цепи. Даже в этих условиях метод решения обратной задачи (в отличие от прямой) связан с использованием неоднородных цепей Маркова.

Рассмотрим высказывания  $m$ , истинность которого зависит от исходов экспериментов после  $n$ -го, и  $q$  для экспериментов до  $n$ -го. Тогда

$$P[m \Lambda q/f_n=S_i] = P[m/f_n=S_i] \cdot P[q/f_n=S_i], \quad (15)$$

где  $f_n=S_i$  — функция исхода  $n$ -го события.

Соотношение (15) показывает, что марковский процесс остается марковским, если наблюдения ведутся в обратном порядке [5]. Очевидно, это утверждение верно и для цепи Маркова, однако при этом вероятности отдельных событий  $p_{ij}^*$  зависят от длины цепи.

Для обращенного процесса  $P_{ij}^*$  рассчитываются по формуле

$$P_{ij}^* = \frac{P[f_{n-1}=S_j]P[f_n=S_i/f_{n-1}=S_j]}{P[f_n=S_i]} \quad (16)$$

Однородность обращений цепи будет выполняться только в том случае, если элементы финальной матрицы переходных вероятностей

$$\hat{P}_{ij} = P_{ij}^{*(n)} = \frac{a_j P_{ij}}{a_i}, \quad (17)$$

где  $a_{i,j}$  — нормировочные коэффициенты. Для этого необходимо и достаточно, чтобы цепь была эргодической. Тогда

$$P = \{\hat{P}_{ij}\} = DP^t D^{-1}, \quad (18)$$

где  $D$  — диагональная матрица с  $d_{ii}=1/a_i$ ,  $P^t$  — транспонированная переходная матрица  $P$ .

Если  $P=\hat{P}$  или  $D^{-1}P$  симметрична, то марковская цепь обратима [5] и, пересчитав  $P$  и положив вероятности поглощающих состояний равными нулю, можно переопределить  $P$ . Следует учитывать, что при конкретном расчете обратных переходных вероятностей  $P_{ij}^* = \hat{P}$  на точность их определения влияет длина цепи  $n$ .

Если средняя степень полимеризации  $\langle \overline{DP} \rangle_n$  настолько велика, что, начиная с некоторого шага  $N > n$ , распределение по цепи становится близким к стационарному («безобрывная сополимеризация»), то обращаемую цепь можно считать эргодической и можно найти однозначное соответствие между фундаментальными матрицами прямой и обращаемой цепей. В том случае, если  $\langle \overline{DP} \rangle_n$  мало, т. е. поглощающие состояния существенны, можно рассматривать обратную задачу как итеративную процедуру  $k$ -решений прямой задачи с последовательным уточнением элементов матрицы  $P$  по результатам структурных исследований.

В этом случае в алгоритм вводится корректировка матрицы  $P$  после сравнения результатов расчета с экспериментально измеренными функциями: молекулярно-массовым распределением цепей сополимера, композиционной неоднородностью, содержанием изолированных звеньев (монад) типа В и т. д.

Второй вариант решения обратной задачи обладает двумя преимуществами: во-первых, можно решать обратную задачу в случае сополимеризации с низкой молекулярной массой и, во-вторых, удается использовать разнообразную экспериментальную информацию.

Используя результаты структурных исследований и алгоритм обратной задачи, можно получить финальную обращенную матрицу  $\hat{P}_n$ , элементы которой  $\hat{P}_{ij}$  позволяют уточнить кинетические константы скорости важнейших элементарных реакций  $k_{ij}$ . Примеры решения прямой и обратной задач описанным методом и сопоставление расчетов с экспериментальными данными приведены авторами в работе [12].

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
18 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 28.
2. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 60.
3. С. И. Кучанов, Е. Б. Брун, Труды VI Всесоюзной конференции «Химреактор-6», Дзержинск, 1977, стр. 150.
4. С. Lowry, Markov chains and Monte Carlo calculations in Polymer Science, N. Y., 1970, p. 322.
5. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Дж. Томпсон, Введение в конечную математику, «Мир», 1965, стр. 63.
6. О. К. Харигонова, Р. Е. Прокофьева, В. Л. Максимов, А. В. Страфеев, В. М. Заплетняк, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., В14, 28, 1972
7. В. М. Заплетняк, Э. Г. Зотиков, А. В. Страфеев, Высокомолек. соед., А18, 500, 1976.
8. Т. В. Крейцер, Э. Г. Зотиков, В. Э. Львовский, Е. В. Веселовская, В. М. Заплетняк, Труды VI Всесоюзной конференции «Химреактор-6», Дзержинск, 1977, стр. 278.
9. Т. В. Крейцер, Э. Г. Зотиков, П. О. Гольдин, Доклады Всесоюзной конференции «Процессы и аппараты производства полимерных материалов», Москва, 1977, стр. 130.
10. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970, стр. 272.
11. А. Н. Давыдов, С. И. Коган, Т. В. Крейцер, В. Э. Львовский, С. Д. Тумина, В сб. Полимеризационные процессы, аппаратурное оформление и математическое моделирование, «Пластполимер», Ленинград, 1976, стр. 113.
12. А. Л. Гольденберг, Т. В. Крейцер, П. О. Гольдин, Н. Н. Северова, Е. В. Веселовская, В сб. Структура и эксплуатационные свойства полимеров, «Пластполимер», Ленинград, 1977, стр. 61.

---

#### STUDY OF THE COPOLYMERIZATION IN STATIONARY CONDITIONS BY HOMOGENEOUS MARKOV CHAINS METHOD

Kreitser T. V., Gol'din P. O.

Summary

The copolymerization of ethylene and propylene on Ziegler catalysts has been simulated with computer by absorbing Markov chain. The algorithm of the calculation is described. The complicated dependence of the regularity of the monomer units alternation in the copolymer chain on the amount of the molecular mass regulator (hydrogen) was found. The possibilities of applying of Markov chains mathematics for the solution of reverse kinetic problem are evaluated.