

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 2, с. 181–187

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+127):547.315

ОБРАТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ¹

© 2003 г. Т. С. Усманов*, Э. Р. Максютова**, И. К. Гатауллин***,
С. И. Спивак***, С. М. Усманов***, Ю. Б. Монаков*

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

**Стерлитамакский государственный педагогический институт
453103 Стерлитамак, пр. Ленина, 49

***Бирский государственный педагогический институт
452320 Бирск, ул. Интернациональная, 10

Поступила в редакцию 27.05.2002 г.
Принята в печать 25.09.2002 г.

Исследованы возможности и особенности применения методов решения обратных кинетических задач при изучении процессов ионно-координационной полимеризации диенов. Сопоставлены кинетический и статистический подходы к моделированию процессов полимеризации. В качестве модельного объекта использовался процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе, содержащей комплекс NdCl_3 с тремя молекулами трибутилfosфата и триизобутилалюминий.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация производства полимеров невозможна без использования современных методов моделирования химико-технологических процессов, позволяющих в первую очередь сократить объем необходимых экспериментальных исследований. Проведение численных экспериментов при изучении полимеризации в различных условиях, зачастую недоступных в реальном эксперименте, позволяет не только предсказывать особенности протекания процесса и свойства продуктов, но и решать обратные задачи идентификации кинетических моделей.

Под обратной задачей в химической кинетике понимается расчет констант скорости всех или нескольких элементарных стадий на основании экспериментальных данных по кинетике слож-

ной реакции. Наиболее распространенный метод решения обратной задачи кинетики полимеризации – метод прямой задачи, который заключается в расчете функции или моментов ММР для предполагаемой кинетической схемы процесса и сопоставлении результатов с соответствующими экспериментальными данными [1, 2].

Расчетные значения сопоставляемых параметров определяются в процессе численного эксперимента. Существует два подхода к моделированию полимеризационных процессов: кинетический и статистический. Первый подход заключается в составлении и решении уравнений материального баланса для концентраций всех типов молекул, участвующих в процессе. При втором подходе каждая макромолекула рассматривается как отдельная реализация конкретного случайного процесса, а вероятность этой реализации равняется доле соответствующих ей молекул среди всех остальных в реакторе.

В данной работе исследованы возможности и особенности применения методов решения обрат-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-01-33315; 02-03-06427) и гранта "Поддержка научных школ" (№ 00-15-97322).

E-mail: gip@anrb.ru (Усманов Тимур Салаватович).

ных кинетических задач при изучении процессов ионно-координационной полимеризации диенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

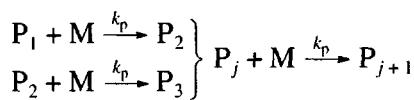
Рассматривался процесс полимеризации бутадиена на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ-ТИБА}$ (**ТБФ** – трибутилфосфат, **ТИБА** – триизобутилалюминий). Комплексы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$ готовили по методике [3]. Катализитический комплекс формировали методом *in situ*, т.е. в раствор мономера в толуоле последовательно вводили толуольные растворы ТИБА и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TБФ}$. Полимеризацию проводили в толуоле при 25°C. Осадитель этанол, содержащий стабилизатор ионол.

M_w и M_n , а также ММР полибутадиена определяли на гель-хроматографе ХЖ-1302, оснащенном четырьмя колонками, заполненными стирогелем фирмы “Waters” с размерами пор $3 \times 10^2 - 5 \times 10^6 \text{ \AA}$. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$), используя уравнение, связывающее ММ полидиена с характеристической вязкостью [4].

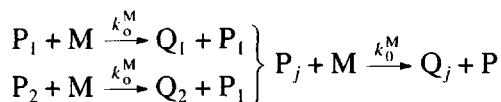
КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

При создании математической модели ионно-координационной полимеризации бутадиена в целях упрощения расчетов были приняты следующие допущения: константы скорости в ходе полимеризации не меняются (в реальной полимеризационной системе константы скорости элементарных стадий реакции зависят от вязкости системы); активные центры (АЦ) полимеризации формируются одновременно и “мгновенно” в начале полимеризации. В этом случае кинетическая схема ионно-координационной полимеризации состоит из следующих элементарных стадий.

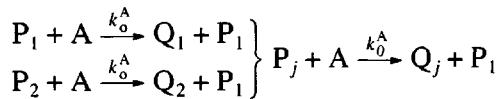
Рост цепи



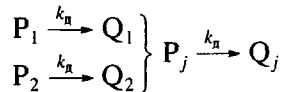
Передача цепи на мономер



Передача цепи на алюминийорганическое соединение (А)



Гибель активных центров полимеризации



Здесь P_j и Q_j – растущие и “мертвые” полимерные цепи длиной j ; M – молекулы мономера; k_p , k_o^M , k_o^A и k_d – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, на алюминийорганическое соединение и дезактивации активных центров соответственно.

Так как для решения обратной задачи следует получить расчетные значения молекулярных характеристик полибутадиена, т.е. решить прямую задачу на основании данной кинетической схемы, предварительно необходимо создать математическую модель, описывающую рассматриваемый процесс.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

Поскольку процесс полимеризации предполагает образование полимерных цепей вплоть до цепей бесконечной длины (в зависимости от значения констант скорости реакций передачи и скорости дезактивации АЦ), число дифференциальных уравнений в системе (1), описывающей кинетическую схему полимеризации, бесконечно:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -k_p MP_1 + k_o^M M \sum_{i=2}^{\infty} P_i + k_o^A A \sum_{i=2}^{\infty} P_i - k_d P_1 \\ \frac{dM}{dt} &= -MP_1(k_p + k_o^M) - M(k_p + k_o^M) \sum_{i=2}^{\infty} P_i \\ \frac{dQ_1}{dt} &= k_o^M MP_1 + k_o^A AP_1 + k_d P_1 \\ \frac{dA}{dt} &= -k_o^A AP_1 - k_o^A A \sum_{i=2}^{\infty} P_i \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{dP_j}{dt} = k_p M (P_{j-1} - P_j) - k_o^M M P_j - k_o^A A P_j - k_d P_j, \quad j \geq 2$$

$$\frac{dQ_j}{dt} = k_o^M M P_j + k_o^A A P_j + k_d P_j, \quad j \geq 2$$

Для перехода от бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1) к системе с конечным числом уравнений применяется метод моментов [2], согласно которому моменты активных μ_m и неактивных λ_m цепей m -го порядка определяются через мольные концентрации соответствующих цепей

$$\mu_m = \sum_{j=2}^{\infty} j^m P_j, \quad \lambda_m = \sum_{j=2}^{\infty} l^m Q_j \quad (2)$$

При замене бесконечных сумм функций P_j и Q_j , стоящих в правых частях уравнений (1), на соответствующие моменты, система (1) трансформируется в систему для моментов с конечным числом уравнений, для решения которой используются численные методы решения систем дифференциальных уравнений. Нами был применен метод Рунге–Кутта четвертого порядка [5].

Полученные зависимости моментов подставляют в формулы для вычисления M_n и M_w

$$\begin{aligned} M_n(t) &= \frac{\mu_1(t) + \lambda_1(t)}{\mu_0(t) + \lambda_0(t)} \\ M_w(t) &= \frac{\mu_2(t) + \lambda_2(t)}{\mu_1(t) + \lambda_1(t)} \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, подставляемые в систему (1) экспериментально определенные значения констант скорости элементарных стадий процесса позволяют получить ее решение в виде функциональных зависимостей для участников полимеризации, а также рассчитать молекулярные характеристики образующегося полимера, т.е. решить прямую кинетическую задачу.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

Способом реализации статистического подхода к моделированию процессов полимеризации является метод Монте–Карло [6].

Модель представляла собой кубическую решетку размерностью 10^7 узлов. В узлах решетки находились молекулы мономера, катализатора,

алюминийорганического соединения и звенья полимерной цепи, т.е. частицы, участвующие в процессе или являющиеся продуктом реакции. Молекулы растворителя в решетку не вносились, поскольку они не участвуют в принимаемых во внимание элементарных реакциях. Соотношение частиц в решетке соответствовало соотношению молекул реального эксперимента.

Собственно методом Монте–Карло воспроизводятся следующие случайные события, принятые в модели.

Выбор активного центра P_k , который в данный момент должен присоединить к себе молекулу мономера, где k – одно из случайно выбранных целых чисел, равномерно распределенных в интервале $[1\dots N]$; N – количество активных центров, присутствующих в системе на данный момент.

Выбор направления роста n радикала, который осуществлялся в одном из возможных направлений перемещения по решетке, возврат исключался, где n случайно выбирается из интервала $[1\dots 5]$.

Выбор между реакцией роста и передачи цепи на мономер и алюминийорганическое соединение с вычислением вероятности p этих реакций.

$$p_n = p_1 = \frac{w_n}{w} \quad (4)$$

$$p_p = p_2 = \frac{w_p}{w}, \quad (5)$$

где $w = w_n + w_p$, а p_1 , w_n и p_2 , w_p – вероятности и скорости реакции передачи и роста соответственно.

Для вероятностей реакций роста и передачи цепи выполняется условие нормировки

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (6)$$

Зная вероятности p_1 и p_2 можно определить тип реакции, которая реализуется на данном этапе моделирования. Вся информация о полимеризационной системе (количество образованных макромолекул, их длина и т.п.) накапливается и может быть проанализирована, т.е. могут быть рассчитаны значения степени полимеризации макромолекул и конверсия мономера в любой момент времени [7].

Кинетические параметры полимеризации бутадиена на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{ТИБА}$

Метод оценки	$c_{\text{АЦ}} \times 10^4$, моль/л	k_p	k_o^M	k_o^A	k_d	$k_p c_{\text{АЦ}}$
		л/моль мин			мин ⁻¹	
Эксперимент	4	40	0.02	2	—	0.016
Расчет	4.2	32.9	0.02	1.3	10^{-40}	0.016
Погрешность ϵ , %	8.2	8.3	45.4	21.6	2.3	0.4

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

Возникающая обратная кинетическая задача заключается в поиске минимумов функции соответствия экспериментально определяемых значений M_n и рассчитанных на основе математических моделей, описанных выше

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^N [M_{n\text{эксп}}^{(i)} - M_{n\text{расчет}}^{(i)}]^2, \quad (7)$$

$$z(k_p, k_o^M, k_o^A, c_{\text{АЦ}})$$

Поскольку зависимость степени превращения мономера от времени экспериментально определяется гравиметрически (т.е. точность гораздо выше, чем у значений средних ММ), для уменьшения неоднозначности при поиске экстремума (7) целесообразно предварительно минимизировать функционал (8), связывающий экспериментально полученные дискретные значения зависимости конверсии x от времени t с модельными расчетами

$$H(y) = \sum_{i=1}^n [x_{\text{эксп}}^{(i)} - x_{\text{расчет}}^{(i)}]^2 =$$

$$= \sum_{i=1}^n [x_{\text{эксп}}^{(i)} - (1 - \exp(-t_i c_{\text{АЦ}}(0) k_p \exp(-k_d t_i)))^2] \quad (8)$$

$$y(k_p, c_{\text{АЦ}}(0)),$$

где $c_{\text{АЦ}}(0)$ – начальная концентрация АЦ.

Найденное из уравнения (8) произведение $c_{\text{АЦ}}(0) k_p$ и параметр k_d в дальнейшем считаются фиксированными и используются при минимизации функционала (7).

Для оптимизации расчетов использовался метод Хука–Дживса [8], отличающийся быстрой сходимостью и возможностью задания направления поиска.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Прямая и обратная кинетические задачи ионно-координационной полимеризации были решены с применением как кинетического подхода, так и статистического, при этом использование обоих методов моделирования дало близкие результаты (отличия не более 0.01%).

В таблице представлены кинетические параметры полимеризации бутадиена на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{ТИБА}$, определенные экспериментально и рассчитанные при решении обратной кинетической задачи. Поскольку расчетное значение константы скорости дезактивации центров полимеризации оказалось незначительным, можно с высокой степенью вероятности предположить, что кинетическая схема полимеризации бутадиена на данной катализитической системе не содержит стадии гибели активных центров.

Близость оптимизируемых параметров к определенным экспериментально видна из рис. 1, где представлены соответствующие зависимости конверсии и среднечисленной ММ. На них точками указаны значения параметров, определенных в ходе эксперимента, штриховые линии построены по значениям функций, полученных при решении прямой задачи, сплошные линии соединяют значения x и M_n , рассчитанные по кинетическим константам, найденным при решении обратной задачи.

Рассматриваемые модели удовлетворительно описывают конверсионную зависимость вплоть до 60% превращения бутадиена, после которой, по всей видимости, на эффективную константу скорости реакции роста накладываются диффузионные ограничения, приводящие к уменьшению ее значения.

Кривые ММР могут быть получены различными методами (метод производящих функций, расчет в виде модельных функций и рядов, и т.д. [1]), но более удобен для этой цели метод Монте-Карло, поскольку он позволяет накапливать информацию о количестве и длине образующихся макроцепей, которая легко может быть представ-

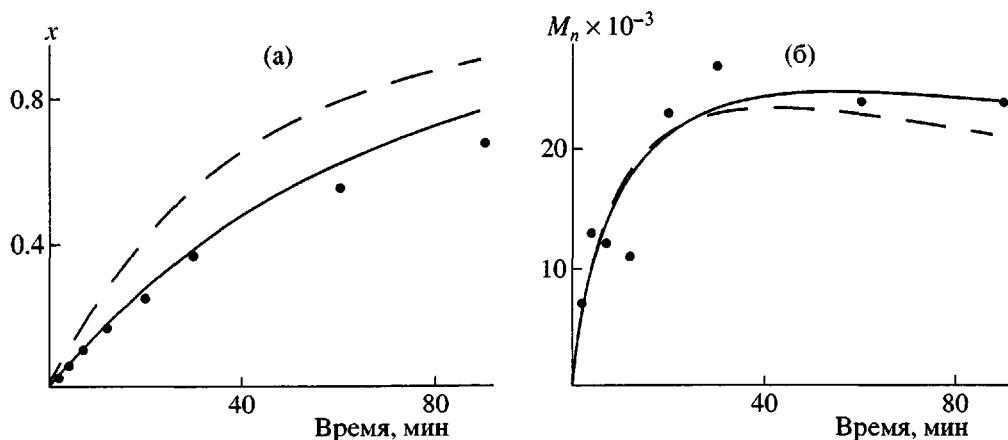


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера x (а) и M_n (б) от продолжительности полимеризации: точки – экспериментальные значения; сплошная линия – значения, рассчитанные с использованием констант скорости реакций, определенных при решении обратной задачи; штриховая линия – значения, рассчитанные с использованием экспериментально определенных констант.

лена в виде ММР. Изменение вида кривых модельных ММР в процессе полимеризации представлено на рис. 2. При $t \rightarrow 0$ в системе существуют только “живые” цепи, ММР которых описывается распределением Пуассона $M_w/M_n = 1$ [9]

$$P_n(j) = \frac{v^j}{j!} \exp(-v) \quad (9)$$

При увеличении продолжительности полимеризации t происходит накопление “мертвых” цепей, образованных в результате передачи цепи на мономер и алюминийорганическое соединение, и ММР полимера стремится к распределению Флори с $M_w/M_n = 2$ (рис. 2, кривая 3) [10].

$$P_n(j) = \lambda \exp(-\lambda j) \quad (10)$$

На промежуточных конверсиях функция ММР представляет собой суперпозицию этих распределений (рис. 2, кривые 1, 2). Следовательно, полидисперсность M_w/M_n , (рис. 3) с конверсией мономера увеличивается с 1 до 2.

Значительные отличия вида расчетных ММР (рис. 2), конверсионной зависимости M_w (рис. 4) от экспериментально определяемых значений обусловлено несовершенством используемой модели. Эта модель строилась исходя из предположения, что в системе все активные центры обладают одинаковой реакционной способностью, т.е. характеризуются одинаковым набором кинетических констант. Последние работы [11–13] показали, что в реальности процесс полимеризации диенов на ионно-координационных каталитических системах протекает с участием нескольких

типов АЦ, в результате чего образуются полимерные продукты с молекулярными характеристиками, отличными от теоретически ожидаемых. В частности, при полимеризации диенов на неодимсодержащих каталитических системах существуют до четырех типов АЦ с различной кинетической активностью [12]. Тем не менее, применяемая нами одноцентровая модель позволяет описать ряд параметров полимеризационного процесса, не зависящих от кинетической неодно-

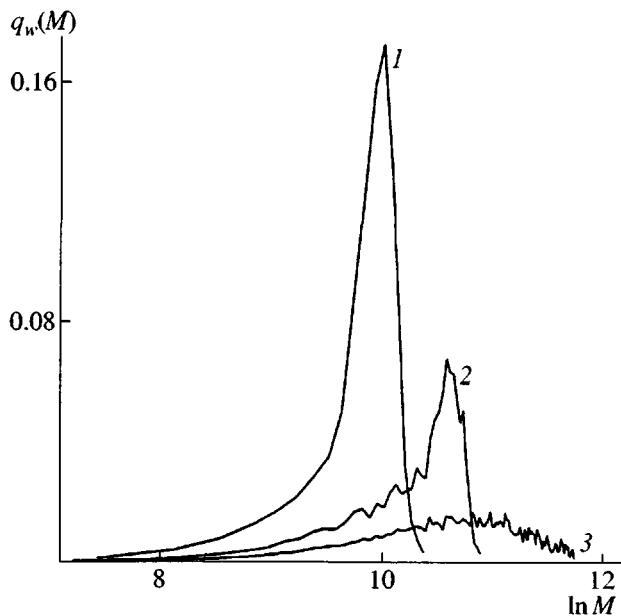


Рис. 2. Изменение ММР полимера в ходе полимеризации. Конверсия бутадиена 10 (1), 20 (2), 60% (3).

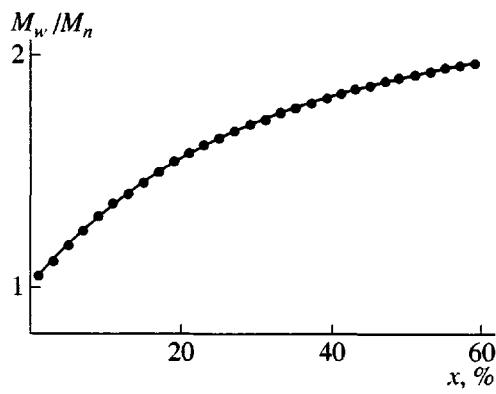


Рис. 3. Изменение полидисперсности полимера в ходе полимеризации.

родности катализатора, сопоставление которых с экспериментом дает возможность успешно решать обратные кинетические задачи.

Наибольшей сложностью при решении обратных задач является неоднозначность процедуры минимизации функционалов: можно подобрать различные наборы оптимизируемых параметров, удовлетворительно описывающих эксперимент. Для оценки доверительности расчета кинетических констант было проведено 20 модельных расчетов (численный эксперимент) с различными начальными значениями оптимизируемых параметров. Относительная погрешность расчета констант ϵ , представляющая собой отношение стандартного отклонения к среднему арифметическому, представлена в таблице.

С наибольшей точностью определяются константа дезактивации центров полимеризации k_d и произведение $k_p C_{\text{АЦ}}$, т.е. параметры, найденные при минимизации функционала (8). Поскольку принято считать, что экспериментально, на основании данных об изменении среднечисленной степени полимеризации, кинетические параметры определяются с ошибкой ~10–20%, погрешность ~8% является вполне удовлетворительной. Константы скорости реакций передачи цепи рассчитаны при решении обратной задачи с гораздо большей погрешностью, при которой правильнее говорить не об определении констант, а об их оценке. Это обусловлено тем, что обе реакции передачи цепи (и на мономер и на алюминийорганическое соединение) приводят к одинаковому эффекту уменьшения значения ММ, и только вследствие того, что скорость передачи цепи на мономер связана с определяемой экспериментально концентрацией мономера в системе, раз-

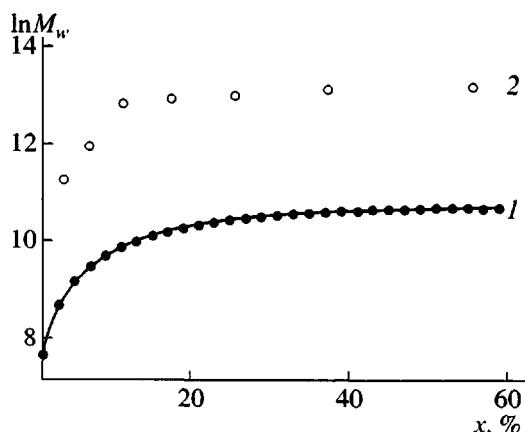


Рис. 4. Зависимость M_w полимера от конверсии бутадиена: 1 – расчетные значения, 2 – экспериментальные.

деление влияния двух указанных процессов возможно. Из этого следует ограничение на применение метода решения обратных задач для определения кинетических параметров полимеризации: не могут быть исследованы катализитические системы, на которых полимеризация протекает с участием двух или более типов, не зависящих от наблюдаемых в эксперименте параметров реакций передачи цепи.

Тем не менее, несмотря на значительную погрешность при нахождении констант скорости передачи цепи, расчетные значения гораздо лучше описывают экспериментальные данные, чем определенные при исследовании молекулярных характеристик реального полимера (рис. 1). Такое несовпадение экспериментальных данных обуславливается методом нахождения констант скорости элементарных стадий полимеризации, который заключается в проведении процесса при варьировании концентрации агента передачи цепи с последующей экстраполяцией ее к нулю. На наш взгляд применение такого подхода при исследовании ионно-координационных катализитических систем в ряде случаев может внести ошибку в искомые константы элементарных стадий процесса вследствие полицентрового характера катализаторов Циглера–Натта. Дело в том, что изменение условий полимеризации (концентрации мономера или алюминийорганическое соединение) влияет на соотношение между образующимися активными центрами различных типов и значения суммарных констант скорости реакций роста и передач цепи. Другими словами, при варьировании условий проведения полимеризации фактически образуются катализитические системы, отличные друг от друга. Попытка же объединить се-

рию совершенно различных экспериментов и приводит к наблюдаемым нами отличиям. С другой стороны, при решении обратной кинетической задачи мы используем только конверсионную зависимость среднечисленной ММ полимера и зависимость расхода мономера от времени, не привлекая никаких дополнительных экспериментальных данных, т.е. определяем кинетические параметры именно для данной полимеризационной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, решение обратной кинетической задачи при исследовании ионно-координационной полимеризации позволяет определить набор кинетических параметров, характеризующих процесс. Наиболее целесообразно использовать методы решения обратных задач при расчете констант элементарных стадий процесса полимеризации для каталитических систем, определение кинетических параметров которых затруднено, в частности, для каталитических систем с узким интервалом соотношения компонентов, при которых они работают, а также для реакций с высоким значением констант скорости роста цепи.

Основное ограничение этих методов заключается в необходимости точного знания механизма полимеризации и элементарных стадий процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Драницников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1991.

2. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979.
3. Муринов Ю.И., Монаков Ю.Б., Шамаева З.Г., Марина Н.Г., Колосницаин В.С., Никитин Ю.Е., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1977. № 12. С. 2790.
4. Берг А.А., Козлов В.Г., Будтов В.П., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 543.
5. Самарский А.А. Введение в численные методы: учеб. пособие для вузов. М.: Наука, 1987.
6. Методы Монте-Карло в статической физике / Под ред. Биндера К. М.: Мир, 1982.
7. Усманов С.М., Гатауллин И.К., Усманов Т.С., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Вест. Херсонского гос. ун-та. 2001. № 3(12). С. 275.
8. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. М.: Радио и связь, 1980.
9. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
10. Френкель С.Я. Введение в статическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
11. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
12. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.
13. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Spivak S.I., Monakov Yu.B. // Int. J. Polym. Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 475.

Inverse Kinetic Problem for Ion-Coordination Polymerization of Dienes

T. S. Usmanov*, E. R. Maksyutova, I. K. Gataullin***, S. I. Spivak***,
S. M. Usmanov***, and Yu. B. Monakov***

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

** Sterlitamak State Pedagogical Institute,
pr. Lenina 49, Sterlitamak, 453103 Bashkortostan, Russia

*** Birsk State Pedagogical Institute,
ul. Internatsional'naya 10, Birsk, 452320 Bashkortostan, Russia

Abstract—The potentialities and peculiarities of solution methods as applied to the inverse kinetic problems of ion-coordination diene polymerization were investigated. The kinetic and statistical approaches to modeling polymerization processes were compared. The polymerization of butadiene catalytic system with a composed of a NdCl₃ complex with three tributyl phosphate molecules and triisobutylaluminum was used as a model.