

УДК 544.42

# Моделирование различных режимов поведения конверсии мономера в процессах радикальной полимеризации диенов

© М. С. Янбеков<sup>1</sup>, Э. Р. Гиззатова<sup>2</sup>, С. И. Спивак<sup>3</sup>

**Аннотация.** В статье методами и средствами математического моделирования описаны кинетические особенности полимеризационного процесса. Рассмотрены два подхода к моделированию полимеризационных процессов – статический и кинетический. В результате анализа математических моделей удастся качественно проследить ход процесса, выявить чувствительность его отдельных реагентов к изменению условий протекания процессов и функциональные соотношения, характеризующие ряд параметров самого процесса. В работе представлена математическая модель для процесса радикальной полимеризации диенов в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений. С учетом распределенности констант скоростей обрыва во времени, система становится жесткой, поэтому для поиска ее решения использован подход, позволяющий получать временные интервалы устойчивого решения системы, конверсионную зависимость в различные моменты времени и определять кинетические особенности механизма процесса радикальной полимеризации диенов.

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, кинетика, конверсия мономера, интерполяция, обратная кинетическая задача

## 1. Введение

Описание кинетических особенностей полимеризационного процесса может вестись методами и средствами математического моделирования. Целесообразность подхода обусловлена тем, что математические модели, описывающие полимеризационные процессы, позволяют выделить все кинетические закономерности, связывающие компоненты друг с другом. При этом в результате анализа математических моделей удастся качественно проследить ход процесса, выявить чувствительность его отдельных реагентов к изменению условий протекания процессов и функциональные соотношения, характеризующие ряд параметров самого процесса. В литературе [2] принято выделять два подхода к моделированию полимеризационных процессов – статистический [5],[10] и кинетический [5],[9]. Основной составляющей первого из них является вероятность, понимаемая как вероятность наступления отдельной реакции каждой элементарной стадии. Составление и решение задач определения кинетических параметров полимеризации методами статистического моделирования проведено в работах [7], [11]. Использование метода Монте-Карло [5],[8] получают расчетные кривые, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные, однако, наряду с простотой применения метода, его основным недостатком является невозможность учета всех компонент (молекул) исходной смеси реагентов, что снижает точность получаемых данных.

Другой подход кинетический – позволяет корректнее оценивать поведение реагентов в ходе процесса, поскольку в кинетических уравнениях изначально заложены принципы

<sup>1</sup> Аспирант кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; miratyanbekov@mail.ru

<sup>2</sup> Доцент кафедры математического моделирования СФ БашГУ, г. Стерлитамак; makella@rambler.ru

<sup>3</sup> Заведующий кафедрой математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; semen.spivak@mail.ru

изменения концентраций реагентов и, соответственно, изменения скоростей процесса. Выстраивая кинетическую модель [2], переходят от реально существующего объекта к его математическому аналогу, чаще всего представляющего собой систему дифференциальных уравнений вида [5],[9]:

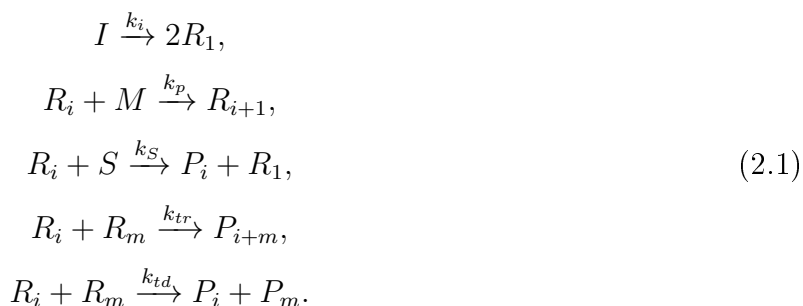
$$\frac{dx}{dt} = f(t, X, K)$$

где  $t$  – время полимеризации,  $X$  – вектор концентраций всех возможных реагентов системы;  $K$  – вектор констант скоростей всех элементарных стадий процесса.

Полученная система дифференциальных уравнений наряду с выписанными начальными условиями представляет собой математическую модель процесса, для которой можно поставить прямые и обратные кинетические задачи.

## 2. Методы

Процессы радикальной полимеризации также можно описывать системами обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Для кинетической схемы, записанной ниже:



Система дифференциальных уравнений, выписанная согласно законам химической кинетики, будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\ \frac{dC_a}{dt} &= 2fk_i I - k_{tr}(C_a)^2 - k_{td}(C_a)^2, \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p M C_a, \\ \frac{dS}{dt} &= -k_S S C_a, \\ \frac{dR_1}{dt} &= 2fk_i I - k_p M R_1 + k_S S (C_a - R_1) - k_{tr} R_1 C_a - k_{td} R_1 C_a, \\ \frac{dP_1}{dt} &= k_S S R_1 + k_{td} R_1 C_a, \\ \frac{dR_i}{dt} &= k_p M (R_{i-1} - R_i) - k_S S R_i - k_{tr} R_i C_a - k_{td} R_i C_a, \quad i \geq 2, \\ \frac{dP_i}{dt} &= k_S S R_i + k_{tr} \sum_{Z=1}^{i-1} R_Z R_{i-Z} + k_{td} C_a R_i, \quad i \geq 2. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Начальные данные для системы следующие:

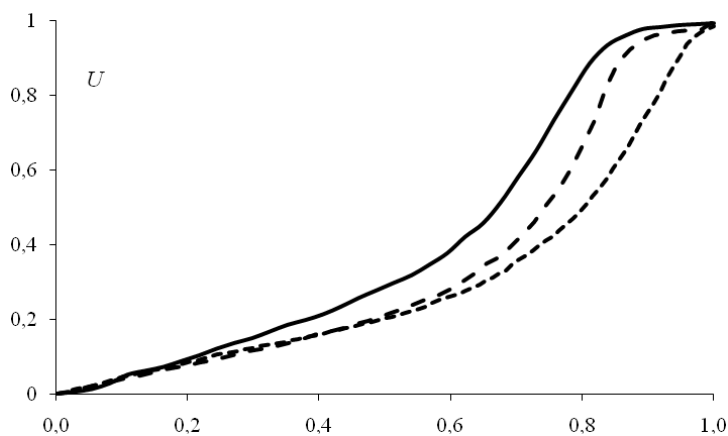
$$I^{(0)} = I(0), M^{(0)} = M(0), S^{(0)} = S(0), C_a^{(0)} = C_a(0), R_i^{(0)} = P_i^{(0)} = 0, \quad i \geq 1. \quad (2.3)$$

Как видно по системе (2.2), она бесконечна, поскольку предполагается, что процесс идет до полного исчерпания мономера, что может означать образование полимерных цепей достаточно большой длины.

Полученная математическая модель (2.2) для кинетической схемы (2.1) позволяет поставить задачу определения ее решения на основании начальных данных (2.3). Иначе говоря, определить решение прямой кинетической задачи, при условии, что все значения кинетических констант скоростей процесса являются известными величинами. Однако, последнее не всегда возможно в силу того, что процедура определения эмпирическим путем значений констант скоростей допускает наличие погрешностей, к тому же часть констант являются невозстанавливаемыми из эксперимента значениями.

Таким образом, возникает обратная кинетическая задача поиска значений констант скоростей, с которыми бы удовлетворительно описывались экспериментально получаемые кривые по конверсии, средним молекулярным массам и молекулярно-массовому распределению.

Надо заметить, что процессы радикальной полимеризации отличаются от других процессов полимеризаций тем, что наблюдается падение скоростей квадратичных обрывов, вызываемое уменьшением значений соответствующих констант скоростей реакций [9]. Наиболее ярко выражено такое поведение констант в характере изменения конверсии мономера, где появляется эффект, называемый автокатализом и проявляемый как резкий скачок расхода мономера (рис. 2.1).



Р и с у н о к 2.1

Различные виды кривых конверсионных зависимостей мономера в радикальной полимеризации, соотнесенные к абсолютному времени

Поскольку решение обратной кинетической задачи заключается в определении полного набора значений констант скоростей реакций, то появляется возможность апробирования полученных значений для прогнозирования поведения других, неизученных ранее процессов. Отметим, что востребованность получения прогнозных результатов достаточно высока, поскольку трудоемкость решения задачи воспроизведения самого процесса посредством имитационного моделирования в ходе вычислительного эксперимента на порядки ниже трудоемкости реального проведения полимеризационного процесса. Поэтому, исследователи зачастую находят теоретические значения констант скоростей реакций и лишь затем путем решения прямых кинетических задач проводят сравнение эмпирических и теоретических кривых и определяют достоверность полученных значений констант скоростей.

Поиск констант при решении обратных задач нетривиален, поскольку область поиска не ограничена, да и количество экспериментальных данных, на которые можно было

бы опираться при поиске, гораздо меньше количества искомых величин. Поэтому при постановке кинетических задач стараются задать такие условия существования решения, которые бы либо давали его однозначность, либо определяли доверительный интервал с высоким уровнем надежности.

### 3. Результаты

В настоящей работе постановка обратной кинетической задачи велась для процесса полимеризации метилметакрилата (ММА) на иницирующей системе азоизобутиронитрил (АИБН). Кинетическая схема процесса аналогична (2.1), однако здесь роль агента-передатчика играет мономер, поэтому система дифференциальных уравнений (2.2) меняется на систему (3.1) с начальными данными (3.2):

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\ \frac{dC_a}{dt} &= 2fk_i I - k_{tr}(C_a)^2 - k_{td}(C_a)^2, \\ \frac{dM}{dt} &= -(k_p + k_m)MC_a, \\ \frac{dR_1}{dt} &= 2fk_i I - k_p MR_1 + k_m M(C_a - R_1) - k_{tr}R_1 C_a - k_{td}R_1 C_a, \\ \frac{dP_1}{dt} &= k_m MR_1 + k_{td}R_1 C_a, \\ \frac{dR_i}{dt} &= k_p M(R_{i-1} - R_i) - k_m MR_i - k_{tr}R_i C_a - k_{td}R_i C_a, i \geq 2, \\ \frac{dP_i}{dt} &= k_m MR_i + k_{tr} \sum_{Z=1}^{i-1} R_Z R_{i-Z} + k_{td}C_a R_i, i \geq 2, \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$I^{(0)} = I(0), M^{(0)} = M(0), S^{(0)} = S(0), C_a^{(0)} = C_a(0), R_i^{(0)} = P_i^{(0)} = 0, i \geq 1. \quad (3.2)$$

Полимеризационная система достаточно хорошо изучена и представлена в литературе [4] значениями кинетических констант скоростей стадий иницирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и константами стадий бимолекулярного обрыва. Последние отмечены лишь начальными значениями, иначе говоря «стартовыми».

Радикальная полимеризация характеризуется тем, что ход процесса позволяет выделить два режима работы, последовательно сменяющих друг друга: стационарный и нестационарный, что отмечено на рис. 3.1.

Математически стационарность режима означает постоянство концентрации активных центров, то есть при любом

$$t \in [t_0, t_{max}], C_a(t) = const.$$

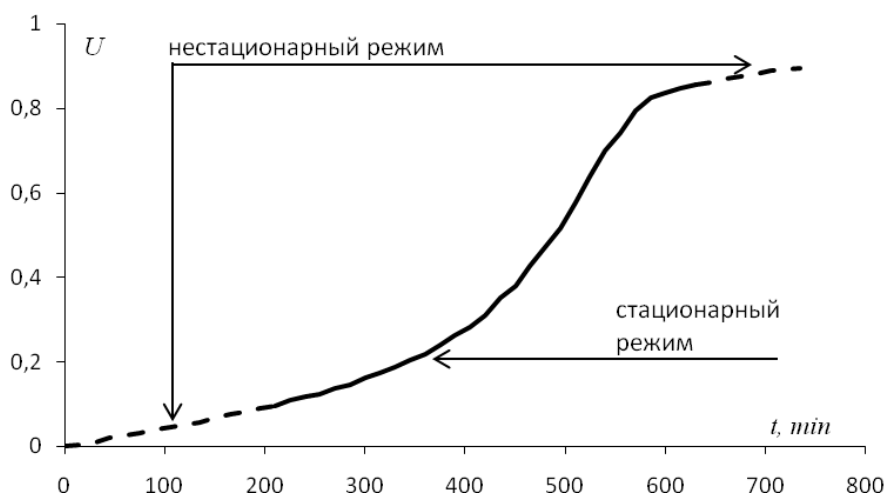
Следовательно, с учетом последнего, второе уравнение системы (3.1) будет иметь вид:

$$0 = 2fk_i I - k_{tr}(C_a)^2 - k_{td}(C_a)^2, \quad (3.3)$$

что совпадает с требуемым равенством [8]:

$$w_i = w_0, \quad (3.4)$$

где  $w_i = 2fk_iI$ ,  $w_0 = (k_{tr} + k_{td})(C_a)^2$ .



Р и с у н о к 3.1

Смена работы стационарного и нестационарного режимов на конверсионной кривой в радикальной полимеризации MMA при  $T=323\text{K}$  на иницирующей системе АИБН ( $I_0 = 0,003$  моль/л)

Фактически (3.3) можно не учитывать при решении системы дифференциальных уравнений, в силу постоянства концентраций активных центров, при этом сама размерность системы (3.1) будет уменьшена. Однако (3.3) нельзя игнорировать, так как оно является равенством, контролирующим материальный баланс системы.

Проследить за сменой режимов можно, решая систему, полученную из трех первых дифференциальных уравнений системы (3.1):

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\ \frac{dC_a}{dt} &= 2fk_i I - k_{tr}(C_a)^2 - k_{td}(C_a)^2, \\ \frac{dM}{dt} &= -(k_p + k_m)MC_a, \end{aligned} \quad (3.5)$$

с начальными данными

$$I^{(0)} = I(0), M^{(0)} = M(0), S^{(0)} = S(0), C_a^{(0)} = C_a(0).$$

Однако, при постоянных значениях констант скоростей стадий рекомбинации и диспропорционирования система выдает неверные с физико-химической точки зрения результаты, поэтому необходимо переопределение констант в каждый момент времени. Согласно [1], закон их изменения может быть подчинен зависимости:

$$k^* = k \cdot \exp(-c_1 U - c_2 U^2 - c_3 U^3). \quad (3.6)$$

Дальнейшие вычисления показали, что этот закон можно дополнить уточняющим коэффициентом, увеличивающим коэффициент корреляции между экспериментальными и теоретическими данными [8]:

$$k^* = k \cdot \exp(-c_0 - c_1 U - c_2 U^2 - c_3 U^3). \quad (3.7)$$

Каждый коэффициент кривой (3.7) является линейно независимым параметром от температуры:

$$c_i = a_i + b_i \cdot T \quad (3.8)$$

Таблица найденных параметров представлена ниже.

По таблице 4 видно, что с изменением начальной концентрации инициатора меняется вид линейных зависимостей (3.8), хотя предполагается, что выражения (3.8) не зависят от нее. Но, в данном случае, получать усредненные значения коэффициентов необязательно, поскольку именно представленные соотношения позволяют повысить точность описания экспериментальных кривых по конверсии.

С полученными зависимостями для констант скоростей обрыва и значениями констант скоростей остальных стадий кинетической схемы (2.1) решалась прямая кинетическая задача описания конверсионных кривых по системе (3.5).

#### 4. Обсуждение

В данном полимеризационном процессе, характеризующимся быстро падающими скоростями обрывов, система дифференциальных уравнений (3.5) становится жесткой и для ее решения можно использовать подход [3], заключающийся в определении уровня значимости каждого слагаемого в момент времени.

В рассмотрение вводятся матрица скоростей:

$$F(t) = \left( \frac{c_i(t)}{t} | w_j(t) \right), t \in [0, \infty), \quad (4.1)$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -ого вещества,  $1 \leq i \leq n$ ;  $w_j$  - скорость  $j$ -ой реакции,  $1 \leq j \leq m$  и матрица значимости:

$$F * (t) = (\lambda_i(t)) F(t), \quad (4.2)$$

$$\lambda_i(t) = \frac{1}{\max |F_{ij}(t)|}, \quad (4.3)$$

$$j \leq m + 1.$$

Суть алгоритма по указанному подходу следующая [3]:

1) на каждом шаге по времени определяется доля значимости каждого слагаемого уравнения системы (3.5);

2) если уровень значимости слагаемого больше заданного, то оно остается в системе, если меньше, оно из системы исключается.

Выполняя алгоритм, мы наблюдаем динамическое изменение структуры системы дифференциальных уравнений (3.5), благодаря чему появляются интервалы устойчивого решения системы.

Так, для следующих исходных данных:  $T=343\text{K}$ ,  $I(0)=0,001$  моль/л,  $M(0)=9,8$  моль/л.

Таблица 4: зависимости коэффициентов кубического полинома в выражении (3.7).

| $I(0)$ , моль/л | $c_0$         | $c_1$          | $c_2$           | $c_3$           |
|-----------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 0,001           | $19,42+0,05T$ | $320,83-0,93T$ | $-818,63+2,49T$ | $524,98-1,61T$  |
| 0,003           | $5,98-0,02T$  | $10,01-0,01T$  | $276,43-0,77T$  | $-405,56+1,16T$ |

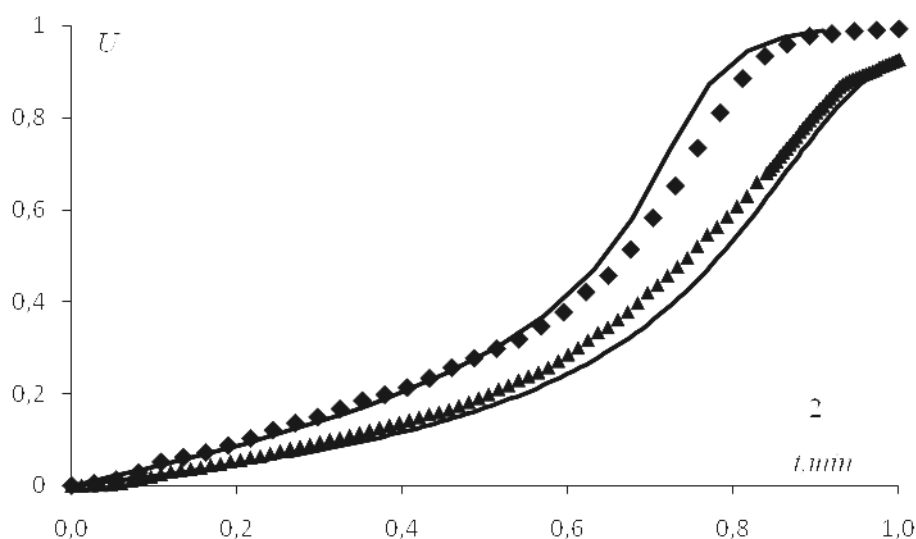
На первом, начальном интервале длительностью в 8 минут ищется решение всей системы (3.5).

Второй интервал (8; 215) предполагает решение всей системы дифференциальных уравнений (3.5), но при условии, что на нем наблюдается стационарный режим:  $w_i = w_0$ , тогда система (3.5) сводится к системе (4.4):

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\ \frac{dM}{dt} &= -M C_a (k_p + k_m), \\ 0 &= k_i I - (k_{tr} + k_{td}) C_a^2. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Последний временной интервал (215; 275) показывает, что вновь наблюдается значительное изменение концентрации активных центров, поэтому система дифференциальных уравнений (3.5) решается полностью.

Используя соотношения, приведенные в таблице 4 и подставляя их в выражения (3.7), построены зависимости изменения конверсии во времени, представленные на рис. 4.1. По рисунку видно, что расчетные кривые описывают характерные изменения конверсионных кривых. Отметим, что при расчетном описании конверсионных кривых при глубоких степенях превращения появляется «плато», свидетельствующее о значительном исчерпании мономера и резком снижении скорости процесса полимеризации.



Р и с у н о к 4.1

Кривые  $U(t)$  при разных концентрациях инициатора  $I$  и температуры  $T$ : 1)  $I=0,001$  моль/л,  $T=323\text{K}$ ; 2)  $I=0,003$  моль/л,  $T=343\text{K}$ ; квадраты и треугольники – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые

## 5. Заключение

Таким образом, в работе представлена математическая модель для процесса радикальной полимеризации диенов в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений. С учетом распределенности констант скоростей обрыва во времени, система становится жесткой, поэтому для поиска ее решения использован подход, позволяющий получать временные интервалы устойчивого решения системы, конверсионную зависимость в различные моменты времени и определять кинетические особенности механизма процесса радикальной полимеризации диенов.

Дата поступления 30.11.2016

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Hui, A. Hamielec, "Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study", *Journal of Applied Polymer Science*, **16** (1972), 749–769.
2. С. Л. Подвальный, *Моделирование промышленных процессов полимеризации*, Химия, М., 1979, 256 с.
3. А. В. Тропин, С. И. Масленников, С. И. Спивак, "Новый подход к решению нелинейных систем дифференциальных уравнений химической кинетики", *Кинетика и катализ*, **5** (1995), 658–664.
4. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer handbook*, A wiley interscience publication, 4, 1999, 2317 pp.
5. Т. С. Усманов, И. К. Гатауллин, С. М. Усманов, С. И. Спивак, Ю. Б. Монаков, "О решении обратной задачи формирования молекулярно-массовых распределений при ионно-координационной полимеризации", *Доклады АН*. Т. 385, **3**, 2002, 368–371.
6. Т. С. Усманов, Э. Р. Максютова, И. К. Гатауллин, С. И. Спивак, С. М. Усманов, Ю. Б. Монаков, "Обратная кинетическая задача ионно-координационной полимеризации диенов", *Высокомолек. соед.* Т. 45, **2**, 2003, 181–187.
7. Т. А. Михайлова, Э. Н. Мифтахов, И. Ш. Насыров, С. А. Мустафина, "Моделирование синтеза бутадиен-стирольного сополимера методом Монте-Карло", *Вестник Башкирского университета*. Т. 20, **1**, 2015, 73–77.
8. Т. А. Михайлова, И. В. Григорьев, С. А. Мустафина, "Исследование синтеза бутадиен-стирольного сополимера на основе метода Монте-Карло с учетом распределения по времени пребывания", *Фундаментальные исследования*, **5(3)**, 2015, 517–520.
9. Э. Р. Гиззатова, С. И. Спивак, С. В. Колесов, "Математическое моделирование кинетической неоднородности констант бимолекулярного обрыва радикальной полимеризации", *Системы управления и информационные технологии*, **1.1(59)**, 2015, 126–129.
10. В. М. Янборисов, А. А. Султанова, С. В. Колесов, "Инверсный алгоритм моделирования радикальной полимеризации методом Монте-Карло", *Математическое моделирование*. Т. 28, **5**, 2016, 3–15.
11. А. А. Султанова, В. М. Янборисов, С. В. Колесов, А. К. Фризен, "Кинетические параметры реакций при полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена", *Вестник Башкирского университета*. Т. 21, **2**, 2016, 41–48.



# Simulation of different modes of behavior monomer conversion in radical polymerization processes diene

© M. S. Yanbekov<sup>4</sup>, E. R. Gizzatova<sup>5</sup>, S. I. Spivak<sup>6</sup>

**Abstract.** In the article kinetic features of the polymerization process are described by the methods and means of mathematical modeling. Two approaches to modeling of polymerization processes, static and kinetic, are discussed. As a result of mathematical models' analysis it is possible to trace the course of the process qualitatively, to identify the sensitivity of the individual reagents to changing of process conditions. Functional relationships that characterize the number of parameters of the process are obtained, too. Mathematical model for the radical polymerization of dienes is presented in the form of a system of ordinary differential equations. Due to the termination rate constants' distribution in time, the system is stiff. So to solve it we use the approach allowing to obtain the intervals of solution stability, the conversion dependence at different moments and to determine the kinetics of diene's radical polymerization mechanism.

**Key Words:** radical polymerization, kinetics, monomer conversion, interpolation, inverse kinetic problem

---

<sup>4</sup> Postgraduate student of Mathematical Modelling Department, Bashkir State University, Ufa; miratyanbekov@mail.ru

<sup>5</sup> DSc, associate professor of Mathematical Modelling Department in Sterlitamak branch of Bashkir State University, Sterlitamak; makella@rambler.ru

<sup>6</sup> DSc, professor, head of Mathematical Modelling Department, Bashkir State University, Ufa; semen.spivak@mail.ru