

На правах рукописи

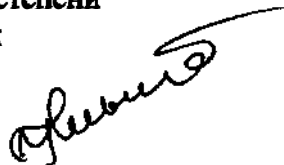
Гатауллин Ильпат Канзелевич

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КИНЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

02.00.17- Математическая и квантовая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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



Уфа-2004

Работа выполнена в проблемной лаборатории математического моделирования и динамики сплошных сред при Бирском государственном педагогическом институте.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Усманов Салават Мударисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Прочухан Юрий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор
Лачинов Алексей Николаевич

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

Защита состоится «28» октября 2004 г. 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 «15» сентября 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

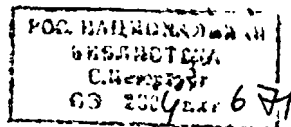
 С.Л. Хурсан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. На сегодняшний день ионно-координационная полимеризация (ИКПМ) - это один из основных способов получения полимеров с высокостереорегулярной структурой, и поэтому она имеет очень важное практическое значение. Катализаторы Циглера-Натта, используемые в ионно-координационной полимеризации, уже достаточно хорошо изучены, особенно те, которые позволяют получать стереорегулярный полимер. К ним относятся и лантанидные каталитические системы, позволяющие проводить полимеризацию диенов с высокой скоростью и большим выходом высокостереорегулярного полимерного продукта. Исследования катализаторов Циглера-Натта показали, почему молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера, полученного в ИКПМ, не описывается «наиболее вероятной» функцией Флори, и на практике полимерные образцы характеризуются более широким ММР, которое часто имеет полимодальный вид. Причина заключается в неоднородности каталитической системы - наличии нескольких типов активных центров, которые работают независимо друг от друга, формируя полимер с разными свойствами. Были найдены функции распределения активных центров, в том числе и для лантанидных каталитических систем.

Однако в литературе до сих пор нет или очень мало информации о типах активных центров (АЦ) и не определены кинетические константы, характерные для каждого из них. Нахождение кинетических констант, характеризующих каждый из типов АЦ, помогло бы более детально изучить процессы, протекающие во время полимеризации и понять структуру АЦ. Кроме того, знание этих констант и влияния условий процесса полимеризации на различные активные центры позволило бы оптимизировать процесс полимеризации с целью получения полимеров с заданными физико-химическими свойствами. Следовательно, изучение кинетической неоднородности существующих ионно-координационных каталитических систем и, в частности, расчет кинетических констант для каждого типа АЦ имеет важное научное и практическое значения.

Целью настоящей работы является разработка на основе метода Монте-Карло методики расчета кинетических констант для разных типов активных центров для каталитических систем Циглера-Натта в ионно-координационной полимеризации диенов.



Научная новизна. Автором впервые разработана методика расчета кинетических констант для каждого типа активных центров в ИКПМ; рассчитаны кинетические параметры для каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{AlR}_3$ с разными алюминий органическими соединениями: триизобутилалюминий (ТИБА), триэтилалюминий (ТЭА), тригексилалюминий (ТГА), триоктилалюминий (ТОА); изучено влияние содержания компонентов каталитической системы на активность центров полимеризации разных типов.

Создана математическая модель кинетики полимеризации бутадиена на основе статистического подхода (метод Монте-Карло).

Установлены закономерности изменения кинетической активности центров полимеризации от природы алюминийорганического компонента неодимсодержащего катализатора и условий полимеризации.

Практическая ценность. Рассчитанные кинетические константы, а также установленные закономерности изменения кинетической активности каталитических систем при полимеризации диенов могут быть использованы в целенаправленном синтезе новых высокоэффективных катализаторов Циглера-Натта для получения полимеров с заданными молекулярными характеристиками.

Созданное программное обеспечение для нахождения кинетических констант каждого из типов АЦ может быть использовано при моделировании достаточно широкого класса полимеризационных систем.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Второй международной конференции по математическому моделированию (Херсон, 2001 г.), Втором (Йошкар-Ола, 2001 г.) и Четвертом (Сочи, 2003 г.) Всероссийском симпозиумах по прикладной и промышленной математике, XIII симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2001 г.), Второй (Бирск, 2001 г.) и Третьей (Бирск, 2003 г.) Всероссийской научно-практической Школе-семинаре «Обратные задачи химии», Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2002 г.), Первой Всероссийской конференции "ЭВТ в обучении и моделировании" (Бирск, 2001 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (96 ссылок). Содержание работы изложено на 115 страницах, включает 73 рисунка, 7 таблиц.

Основное содержание работы

Глава 1. Математическое моделирование и полицентровость в процессах ионно-координационной полимеризации бутадиена (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В литературном обзоре рассматриваются общие принципы построения математических моделей кинетики ионно-координационной полимеризации и моделирование полимеризации на основе метода Монте-Карло. Приводятся существующие математические модели кинетики полимеризации. Освещаются особенности кинетики ионно-координационной полимеризации на каталитических системах Циглера-Натта. В частности, рассматривается явление кинетической неоднородности и ее последствия – одновременное существование различных (нескольких) типов активных центров полимеризации. Рассматриваются прямая и обратная задачи молекулярно-массового распределения. Приводятся основные методы анализа молекулярно-массового распределения, описанные в литературе (метод решения обратной задачи ММР и метод модельных функций), обсуждаются их достоинства и недостатки.

Глава 2. Метод Монте-Карло и характеристики объектов исследования

В данной главе предлагается концепция построения модели кинетики полимеризации на основе метода Монте-Карло. Рассматривается статистическая одноцентровая модель кинетики ионно-координационной полимеризации.

Предложена методика решения задачи по нахождению кинетических параметров, характеризующих активные центры полимеризации на основе разработанной модели.

Решена обратная задача по уточнению экспериментально найденных кинетических параметров для исследуемых каталитических систем.

2.1. Объекты исследования

В качестве объекта исследования был выбран процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе $\text{NdCl}_3\text{-ЗТБФ-AIR}_3$ с разными

алюминийорганическими соединениями. (АОС): триизобутилалюминий, триэтилалюминий, тригексилалюминий, триоктилалюминий.*

2.2. Одноцентровая модель кинетики полимеризации

Создана модель ионно-координационной полимеризации, которая представляет собой кубическую решетку размерностью 10-100 млн. узлов, в узлах которой находятся частицы реагентов, соотношение которых соответствует соотношению молекул реального эксперимента. Все активные центры в модели имеют одинаковые кинетические характеристики.

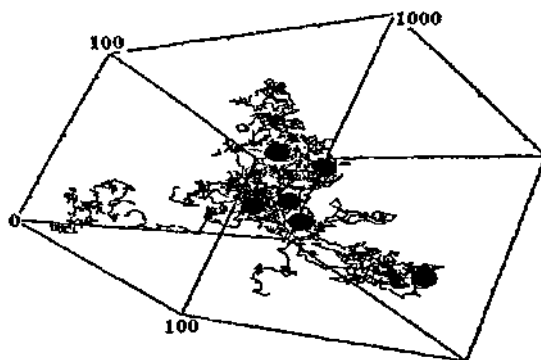


Рис. 1. Модель реактора, где точками указаны активные центры полимеризации.

Моделирование осуществляется по общепринятой кинетической схеме ионно-координационной полимеризации следующим образом:

1. Перерасчет концентраций реагирующих веществ в количество частиц в реакторе по формулам:

$$C_{\min} = \frac{V_m}{N_R}, \quad V_m = \sum C_p, \quad N_p = \frac{C_p}{C_{\min}}, \quad (1)$$

*В работе были использованы экспериментальные данные исследуемой каталитической системы, полученные в лаборатории стереорегулярных полимеров института органической химии УНЦ РАН под руководством академика Монакова Ю.Б.

где C_{\min} - концентрация соответствующая одной частице в реакторе, C_p концентрация реагента p , V_m - молярный объем реактора, N_R - общее число частиц в реакторе (варьировалась в пределах $10^6 - 10^8$), N_p - число частиц реагента p в реакторе. Размерность реактора (N_r) выбиралась такой, что бы число частиц активных центров, как реагента с наименьшей концентрацией, была не менее 10^2 .

2. Перерасчет кинетических констант к виду:

$$k^* = k\Delta t,$$

где Δt - выбранный для моделирования шаг времени.

3. Начало цикла моделирования. Расчет количества реакций различной природы за промежуток времени Δt , по формулам закона действующих масс.

4. Моделирование реакций передачи цепи на АОС:

а) выбор активного центра с помощью генератора случайных чисел из диапазона $[0 \dots N_{\text{ак}}]$, где $N_{\text{ак}}$ - число активных центров, присутствующих в реакторе;

б) выбор возможного направления по решетке для проведения реакции из диапазона $[0 \dots N]$, где $N < 26$, представляет собой все возможные направления по решетке в пределах реакционного объема (решетка 3×3), за вычетом положения самого активного центра, возврата по решетке и частиц не алюминийорганического соединения;

в) осуществление передачи цепи - перемещение положения в решетке активного центра и корректировка природы реагирующих частиц (АОС \rightarrow активный центр, активный центр \rightarrow полимер).

5. Моделирование реакций передачи цепи на мономер.

Осуществляется по почти аналогичному сценарию, что и передача цепи на АОС, за исключением участия в реакции молекулы мономера.

6. Моделирование реакций роста цепи.

Осуществляется так же как и реакция передачи цепи на мономер, за исключением того, что природа реагирующих частиц изменяется согласно схеме: активный центр \rightarrow полимер, мономер \rightarrow активный центр.

7. Анализ образующегося полимера. Получение молекулярно-массового распределения, среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы, конверсии (U).

8. Проверка достижения терминального условия. Обычно это условие достижения в реакторе конверсии 50-60%. Если терминальное условие не выполняется, осуществляется переход на шаг 3.

9. Вывод результатов.

Апробирование модели в виде тестового расчета прямой задачи с использованием экспериментально определенных констант показало, что модель позволяет получить приемлемое описание экспериментальных зависимостей среднечисленной молекулярной массы $M_n(t)$ и конверсионной зависимости $U(t)$ от времени. В то же время, модель не описывает молекулярно-массовое распределение и зависимость среднемассовой молекулярной массы от времени $M_w(t)$ вследствие того, что в модели не учтена кинетическая неоднородность катализатора.

Тем не менее, есть основание утверждать, что принципы, лежащие в основе функционирования кинетической модели, корректны и могут использоваться для создания подобных моделей кинетики реакций полимеризации. Следовательно, для решения задачи расчета кинетических параметров отдельных типов активных центров нужна модель, учитывающая кинетическую неоднородность катализатора.

23. Решение обратной кинетической задачи полимеризации бутадиена

Под обратной задачей в химической кинетике понимается расчет констант скоростей всех или нескольких элементарных стадий на основании данных по кинетике протекания сложной реакции полученных экспериментально, то есть в нашем случае на основе зависимостей молекулярных характеристик полимера от времени определяются кинетические константы скорости реакций исследуемого процесса полимеризации.

Нами использован метод, который заключается в многократном итеративном расчете функции молекулярно-массового распределения и других молекулярных характеристик полимера для предполагаемой кинетической схемы процесса и сопоставлении результатов численного экспери-

мента с соответствующими экспериментальными данными с последующим уточнением использованных кинетических параметров.

В качестве источника решения используется соответствие расчетных значений среднечисленной молекулярной массы и конверсии с соответствующими экспериментальными данными. Задача сводится к нахождению минимума функционалов соответствия модельных и экспериментальных значений.

$$H[x] = \sum_{i=1}^N [U_i^{\text{расч}} - U_i^{\text{эксп}}]^2, \quad x = x(k_p, C_a) \quad (2)$$

$$\Phi[z] = \sum_{i=1}^N [M_{ni}^{\text{расч}} - M_{ni}^{\text{эксп}}]^2, \quad z = z(k_p, k_m, k_s, C_a). \quad (3)$$

Рассчитанные кинетические параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры исследуемых каталитических систем

АОС конст.	ТИБА		ТОА		ТЭА		ТГА	
	экс-пер	оптим	экс-пер	оптим	экс-пер	оптим	экс-пер	оптим
$\langle k_p \rangle$	40.0	34.0	17.4	17.7	7.9	6.5	106.0	77.7
$\langle k_m \rangle \cdot 10^{-2}$	2	1.7	2.4	2.5	1.6	1.5	4.5	2.6
$\langle k_s \rangle$	2.0	1.7	1.5	1.6	1.0	0.8	2.6	1.8
$\langle C_a \rangle \cdot 10^{-4}$	4	3.9	6.5	6.4	2.5	1.9	0.3	4.3

$$[k_p], [k_s], [k_m] = 1 \text{ л/моль мин}, [C_a] = 1 \text{ моль/л}$$

Глава 3. Решение обратной задачи молекулярно-массового распределения

Данная глава посвящена решению обратной задачи ММР и расчету кинетических параметров каждого типа активных центров.

В начале рассматривается разложение кривой ММР на несколько распределений Флори как способ получения конверсионных зависимостей и молекулярных характеристик полимера, синтезированного на любом из типов АЦ, от времени.

Рассматривается полицентровая модель полимеризации, построенная по концепции, предложенной в главе 2, позволяющая решить обратную кинетическую задачу для любого типа активных центров.

Предлагается оригинальный подход расчета вкладов различных механизмов передачи цепи в среднечисленную молекулярную массу.

3.1. Разделение молекулярно-массовых распределений на модельные функции

Для расчета кинетических параметров для каждого типа активных центров можно использовать полицентровую модель кинетики ионно-координационной полимеризации, которая позволяет рассчитать необходимые параметры при наличии следующих зависимостей для каждого типа АЦ:

- конверсионной кривой;
- зависимости среднечисленной молекулярной массы от времени.

Однако их нельзя получить непосредственно из эксперимента. Так как информация о работе любого типа АЦ заложена в ММР полимера, в качестве объектов исследования были выбраны хроматограммы полибутадиена, полученные на исследуемых каталитических системах. Есть два основных метода анализа хроматограмм: метод модельных функций и поиск распределения активных центров. Анализ ММР с помощью метода модельных функций сводится к нахождению минимума функционала квадратичной невязки:

$$\Phi[x, s, \lambda] = \sum_{i=1}^n \left[q_w(x_i) - \sum_{j=1}^4 s_j \cdot q_w(x_i, \lambda_j) \right]^2, \quad (4)$$

где $x \equiv \ln M$; $q_w(x_i, \lambda_j)$ - функция распределения Флори (РФ); s_j - доля площади j -той кривой РФ, относительно площади всего ММР; λ_j - параметр определяющий положение j -той кривой РФ относительно оси абсцисс. Поскольку в литературе показано, что в действительности в процессе ИКПМ на исследуемых каталитических системах принимают участие четыре типа АЦ, работающих одновременно, используется сумма четырех распределений Флори.

Таким образом, при анализе ММР получаем по две зависимости для каждого типа АЦ: конверсионную кривую и изменение M_n от времени.

Аналогично можно получить зависимости этих параметров $M_n(t)$ и $U(t)$ от любых других условий полимеризации, в частности, анализ ММР одного процесса в динамике при различных начальных концентрациях АОС (C_A^0) и мономера (C_m^0) позволяет получить зависимости $M_n(C_A^0)$ и $M_n(C_m^0)$.

3.2. Модельные расчеты

Одноцентровая модель кинетики полимеризации, рассмотренная в предыдущей главе, описывает работу одного типа активных центров. Для расчета кинетических параметров для каждого типа активных центров можно, используя те же принципы, что и в одноцентровой модели, создать полицентровую модель полимеризации, то есть с участием активных центров с различными наборами кинетических параметров. Решение обратной задачи с помощью этой модели дает кинетические параметры для всех типов АЦ. Однако при решении обратной задачи необходимо найти минимум функционалов (2) и (3), число оптимизируемых параметров для которых в этом случае составляет соответственно $8(2 \times 4)$ и $16(4 \times 4)$, что делает решение задачи практически невозможным.

Для упрощения расчетов необходимо рассматривать только один из типов активных центров. При этом необходимо понимать, чем отличается работа одного типа активных центров «в одиночестве» и в присутствии работающих активных центров других типов. Скорости для рассматриваемых реакций любого типа АЦ в полицентровой модели описываются следующими уравнениями:

$$V_p^i = k_p^i \cdot C_a^i \cdot C_m, \quad (5)$$

$$V_M^i = k_m^i \cdot C_a^i \cdot C_m, \quad (6)$$

$$V_A^i = k_a^i \cdot C_a^i \cdot C_A, \quad (7)$$

где V_p^i , V_M^i , V_A^i - скорости реакций роста, передачи цепи на мономер и передачи цепи на алюминийорганическое соединение для i -того типа АЦ; k_p^i , k_a^i , k_m^i - константы скорости роста, передачи цепи на алюминийорганическое соединение и на мономер i -того типа АЦ; C_a^i - концентрация

i – того типа АЦ; C_m - концентрация мономера; C_A - концентрация алюминийорганического соединения.

Нет необходимости рассматривать скорости передачи цепи на мономер (6) и на алюминийорганическое соединение (7) для каждого из типов активных центров, так как нам интересны свойства полимера, синтезируемого на исследуемом типе АЦ. Таким образом, кроме реакций исследуемого типа АЦ необходимо принимать во внимание только реакции роста на остальных типах АЦ.

Действительно, в реальной полимеризующейся системе типы активных центров не работают независимо друг от друга, они находятся в едином пространстве незаполимеризованного мономера, концентрация которого уменьшается в результате работы всех типов активных центров. Взаимодействие активных центров в ИКПМ, в отличие от радикальной полимеризации (где присутствуют рекомбинация и диспропорционирование радикалов), отсутствует. Поэтому в модель вводится дополнительный параметр - общая концентрация мономера, которая рассчитывается в соответствии с общей скоростью реакции полимеризации.

Следует отметить, что при поиске минимума функционала (3) используется среднечисленная молекулярная масса, которая, в общем виде, равна

$$M_n = \frac{V_p}{V_a + V_m} \cdot m_0 = \frac{k_p [M]}{k_a [Al] + k_m [M]} \cdot m_0, \quad (8)$$

где m_0 - молекулярная масса мономера, V_p, V_a, V_m - скорости реакций роста цепи, передачи цепи на АОС и на мономер, соответственно. В виду того, что обе константы передачи цепи оказывают фактически одинаковое влияние на M_n , уменьшая ее, каждая из них может в определенной степени дополнять другую. Это приводит к тому, что при поиске минимума функции получаемые константы обрыва k_m, k_a имеют большую ошибку. Необходимо использовать дополнительную информацию, которая бы позволила получить более точные константы. Логично в качестве дополнительной информации использовать зависимость M_n от концентрации мономера или АОС.

Необходимо найти «вклад» реакций передачи цепи по обоим механизмам в общую M_n . Основным препятствием для этого является то, что концентрации реагентов изменяются в ходе реакции. Если предположить, что концентрация АОС $C_A(U)$ - константа, что соответствует действительности (концентрация АОС берется с избытком в 30 и более раз, а ее расход в реакции мал), то концентрация мономера $C_m(U)$ не постоянна и имеет вид:

$$C_m(U) = C_{m0} \cdot (1 - U), \quad (9)$$

где $C_{m0} = C_m(0)$ - начальная концентрация мономера.

При этом, можно произвести следующую замену: $C_m(U) \equiv \bar{C}_m$, где

$$\bar{C}_m = \frac{C_m(0) - C_m(U_0)}{2} = \frac{C_{m0} - C_{m0}(1 - U_0)}{2} = \frac{C_{m0}U_0}{2} = const,$$

где U_0 - предельная расчетная конверсия мономера, C_{m0} - начальная концентрация мономера.

Эта замена приводит к ошибке расчета констант скорости реакций передачи цепи, лежащей в пределах 10-15%.

Пусть $C_A(U) \approx const$, тогда $P_n^{U_0} = \frac{k_p \bar{C}_m}{k_a C_A + k_m \bar{C}_m} = \frac{a}{lb + c}$,

где $P_n^{U_0}$ - степень полимеризации мономера при конверсии равной U_0 ; a, b, c - константы:

$$c = k_m \bar{C}_m; \quad a = k_p \bar{C}_m; \quad b = k_A; \quad l = C_A \quad (10)$$

Если P_n при одной концентрации $Al/Nd = l$ равно x , а при $Al/Nd = k$ равно y , то

$$\begin{aligned} C_{Al}^0 = l & \quad M_n^0 = x \\ C_{Al}^1 = k & \quad M_n^1 = y \end{aligned}$$

Решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} x = \frac{a}{lb+c}, \\ y = \frac{a}{kb+c}, \end{cases}$$

$$\frac{b}{a} = \frac{1}{C_{Al}^1 - C_{Al}^0} \left(\frac{M_n^0 - M_n^1}{M_n^0 \cdot M_n^1} \right), \quad (И)$$

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{M_n^0} - C_{Al}^0 \frac{b}{a}, \quad (12)$$

по условию (10) получаем жесткую зависимость между константами скорости реакций передачи цепи:

$$\frac{c/a}{b/a} = \frac{c}{b} = \frac{k_m \bar{C}_m}{k_A} = R, \quad k_m = \frac{Rk_A}{\bar{C}_m}, \quad (13)$$

что позволяет убрать одну из них из процедуры поиска минимума функционала (3).

Корректность этого подхода подтверждается расчетами. Теоретически, если константы передачи цепи по разным механизмам были определены верно, то моделирование с рассчитанными константами при разных концентрациях алюминийорганического соединения и мономера должны дать те же значения M_n , что и полученные из эксперимента. Полученные данные и подтверждения правильности используемого подхода приведены ниже.

3.4. Расчет кинетических констант

При решении обратной задачи были получены зависимости $U(t)$ и $M_n(t)$ для каждого типа активных центров рассматриваемых каталитических систем, приведенные на рис. 2.

Результатом работы являются рассчитанные кинетические константы для каждого из типов активных центров, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Кинетические параметры АЦ исследуемых каталитических систем

Каталитическая система	Тип АЦ	k_p л/моль·мин	C_a моль/л	k_a л/моль·мин	k_m л/моль·мин
NdCl ₃ ЗТБФ-ТОА	I	5.0	$7.0 \cdot 10^{-4}$	1.22	0.029
	II	19.8	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.46	0.037
	III	127	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.14	0.052
	IV	789	$2.4 \cdot 10^{-6}$	0.10	0.051
NdCl ₃ ЗТБФ-ТИБА	I	10.4	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.78	0.041
	II	47.6	$8.1 \cdot 10^{-5}$	0.67	0.040
	III	259	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.43	0.046
	IV	1493	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.12	0.055
NdCl ₃ ЗТБФ-ТГА	I	23.5	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.92	0.069
	II	57.5	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.53	0.039
	III	177	$6.2 \cdot 10^{-6}$	0.28	0.031
	IV	614	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.11	0.029
NdCl ₃ ЗТБФ-ТЭА	I	1.0	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.32	0.010
	II	10.5	$9.9 \cdot 10^{-6}$	0.60	0.016
	III	87.6	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.74	0.013
	IV	890	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.29	0.044

Чтобы убедиться, что константы рассчитаны верно, можно рассмотреть, как поведет себя модель с рассчитанными константами при различных условиях полимеризации. Одно из таких условий - начальная концентрация алюминийорганического соединения (рис. 3).

Более того, для проверки полученных кинетических констант можно использовать зависимости среднечисленной молекулярной массы от начальной концентрации мономера, т.е. те экспериментальные зависимости, которые не были использованы для того, чтобы рассчитать кинетические константы. Изменение начальных условий полимеризации, например, концентрации мономера для модели с верно рассчитанными константами дает расчетные кривые, которые в пределах погрешности описывают экспериментальные зависимости (рис. 3).

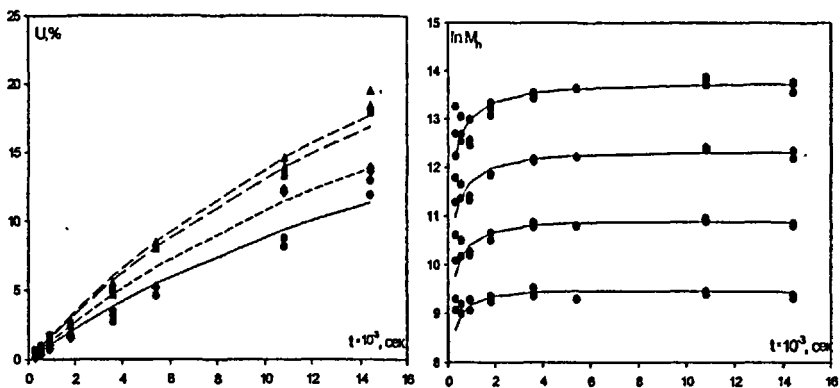


Рис. 2. Кривые $U(t)$ и $M_n(t)$, полученные на каталитической системе $NdCl_3$:ЗТБФ-ТГА. Точками показаны экспериментальные значения, линиями – расчетные.

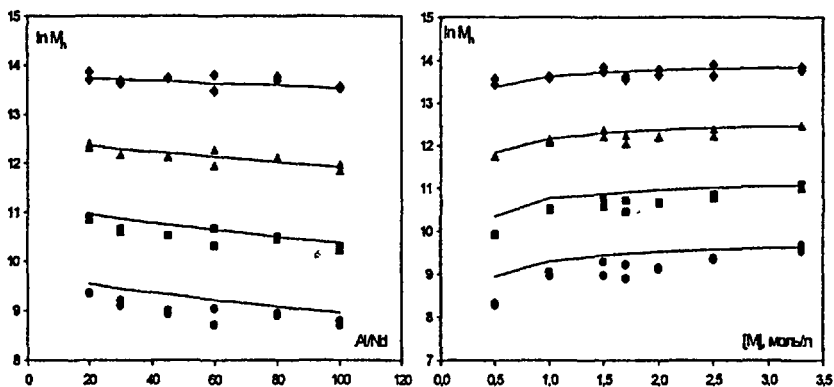


Рис. 3. Кривые M_n полибутадиена, полученного при разных начальных значениях Al/Nd и концентрации мономера на каталитической системе $NdCl_3$:ЗТБФ-ТГА. Точками показаны экспериментальные значения, линиями – расчетные.

На рис. 3 показана способность модели «предсказать» изменения среднечисленной молекулярной массы. Наблюдающееся расхождение является следствием того, что экспериментальные кривые получены при конверсии около 80-100%, тогда как расчетные кривые получены при предельно допустимых для модели значениях конверсии 60%. Известно, что

при конверсии в области 60-70% начинается падение среднечисленной молекулярной массы.

Наиболее заметное отличие между разными типами АЦ - это разные константы роста цепи. Это является следствием различной энергетики связи металл - углерод, присутствующей в каталитическом комплексе, связи, по которой идет внедрение молекулы мономера. Активность первых двух типов АЦ увеличивается в ряду ТЭА-ТОА-ТИБА-ТГА. У второго и четвертого типов АЦ активность увеличивается в рядах ТЭА-ТОА-ТГА-ТИБА и ТГА-ТОА-ТЭА-ТИБА, соответственно.

Другое резкое отличие одного типа АЦ от других - их концентрации. Чем активнее центр, тем меньше его концентрация, что вполне соответствует логике, обычно активность частицы обратно пропорциональна ее времени жизни. В данном случае активность центра обратно пропорциональна концентрации, что, по-видимому, происходит из-за гибели АЦ. Благодаря различной концентрации, каждый из типов АЦ формирует приблизительно равные фракции полимера.

Константы передачи цепи на мономер - величины одного порядка и от центра к центру изменяются мало. Также они сравнительно одинаковы у всех исследуемых каталитических систем. Это может говорить о том, что передача цепи на мономер контролируется статистически.

Константа скорости передачи цепи на алюминийорганическое соединение во всех случаях уменьшается от наименее активного центра к более активному. Такое поведение вступает в противоречие с активностью центров. Причиной этого является различная структура АЦ разных типов. Если принять гипотезу, предложенную многими исследователями - о том, что разные типы АЦ содержат разное количество молекул алюминийорганического соединения, которое непосредственно входит в состав комплекса АЦ, то такое поведение вполне приемлемо. Чем больше активность центра, тем больше молекул АОС входит в его состав. А так как молекула АОС имеет большие алкильные заместители, то уменьшение константы, по-видимому, связано с возникающими стерическими затруднениями.

В этом свете поведение k_a для системы $NdCl_3 \cdot 3ТБФ-ТЭА$ тоже поддается объяснению, этильные заместители не являются объемными и не мешают течению реакции передачи цепи на АОС, поэтому k_a для всех типов АЦ этой каталитической системы приблизительно одинаковы.

Глава 4. Модель кинетики полимеризации с учетом полицентровости

В данной главе описывается полицентровая модель кинетики ионно-координационной полимеризации, в которой в любой момент времени рассматривается работа всех типов активных центров. Модель построена по концепции, принятой в главе 2. Модель может использоваться для решения прямой задачи с рассчитанными константами. Показано, что расчетные значения описывают все экспериментальные данные в допустимых пределах погрешности, что говорит о корректности рассчитанных кинетических параметров.

4.1. Особенности полицентровой модели

Учет полицентровости предполагает одновременное существование в модели активных центров с разными значениями констант скорости элементарных реакций, в остальном можно использовать принципы построения математических моделей кинетики полимеризации с использованием метода Монте-Карло. Созданная полицентровая модель ионно-координационной полимеризации функционирует аналогично одноцентровой модели, описанной в предыдущих главах, за исключением того, что в реакторе присутствуют центры с разными наборами кинетических констант, работающие независимо друг от друга.

Полицентровую модель полимеризации невозможно использовать при решении обратной задачи расчета кинетических констант по следующим причинам:

- число одновременно оптимизируемых параметров достигает 16;
- в 4 раза (по числу типов АЦ) возрастает число моделируемых реакций и необходимых вычислений в каждом цикле моделирования;
- полицентровая модель имеет реактор большего объема. Концентрация активных центров 4-го типа, формирующего самый высокомолекулярный полимер, составляет порядка 10^7 моль/л, тогда как концентрация, пропорциональная одной частице в реакторе размерностью 10^6 узлов, равна приблизительно 10^{-6} моль/л. Чтобы достичь присутствия в реакторе приемлемого числа частиц активных центров этого типа приходится увеличивать размерность реактора до 10^8 узлов. Так как скорость расчета обратно пропорциональна размерности реактора, падение в скорости расчета составляет два порядка.

4.2. Результаты моделирования

Результаты, полученные путем решения прямой задачи с использованием полицентральной модели, представлены на рис 4-5. Как видно из рисунка 5, где приведено экспериментальное ММР полимера и соответствующее распределение, полученное с помощью модели, модельное ММР удовлетворительно описывает распределение, полученное в ходе эксперимента.

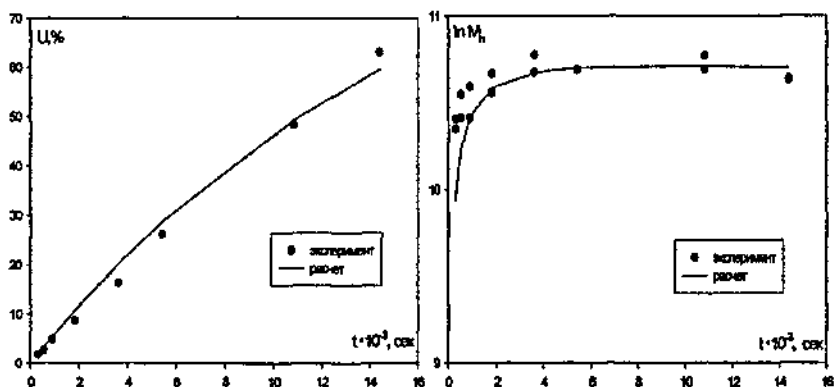


Рис. 4. Конверсионные кривые и среднечисленная молекулярная масса полибутадиена, полученного на каталитической системе NdCl₃, 3ТБФ-ТГА.

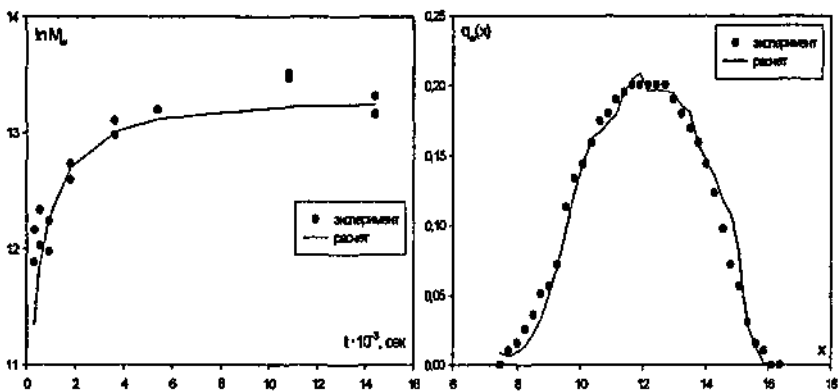


Рис. 5. Среднемассовая молекулярная масса и ММР полибутадиена, полученного на каталитической системе NdCl₃, 3ТБФ-ТГА.

Основные результаты и выводы

1. Созданы одноцентровая и полицентровая математические модели кинетики ионно-координационной полимеризации бутадиена, основанные на методе Монте-Карло. Одноцентровая модель позволяет решить прямую и обратную кинетические задачи.

2. Разработана методика расчета кинетических параметров активных центров различных типов, заключающаяся в анализе экспериментальных гель-хроматограмм с последующими многократными расчетами функции молекулярно-массового распределения или других молекулярных характеристик полимера и сопоставлении результатов численного эксперимента с соответствующими экспериментальными данными с уточнением использованных кинетических параметров.

3. Рассчитаны кинетические константы скорости элементарных стадий реакции ионно-координационной полимеризации бутадиена и концентрации активных центров для каждого типа активных центров неодимосодержащих каталитических систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{AlR}_3$ с разными алюминийорганическими соединениями (ТИБА, ТГА, ТОА, ТЭА).

4. Установлено, что активные центры различных типов отличаются друг от друга константой скорости реакции роста цепи и концентрацией. При этом константа скорости реакции передачи цепи на мономер имеет один порядок для всех типов активных центров.

5. Рассчитаны временные зависимости молекулярных характеристик фракций полимера для различных типов АЦ, а также их изменения при различных условиях полимеризации.

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов СМ., Спивак СИ., Монаков Ю.Б. О решении обратной задачи формирования молекулярно-массовых распределений при ионно-координационной полимеризации // Доклады РАН. - 2002. - Т.385, №3. - С. 368-371.
2. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Максютובה Э.Р., Спивак СИ., Усманов СМ., Монаков Ю.Б. Обратная кинетическая задача ионно-координационной полимеризации диенов // Высокомолекулярные соединения Серия А. - 2003. - Т.45, №2. - С. 181-187.
3. Усманов СМ., Гатауллин ИХ, Усманов Т.С, Спивак СИ., Монаков Ю.Б. Моделирование методом Монте-Карло кинетики ионно-координационной полимеризации диенов // Материалы Второй международной конференции по математическому моделированию. Вестник Херсонского ГТУ. - 2001. - №3(12). - С. 275-279.
4. Усманов Т.С, Гатауллин И.К., Усманов СМ., Спивак СИ., Монаков Ю.Б. О численном решении некорректно поставленной задачи молекулярно-массового распределения. // Сб. статей 9 Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2002". - Изд. ИФМиК УНЦ РАН, 2002. - Вып.9, Т.2. - С.190-195.
5. Усманов А.С., Гатауллин И.К., Спивак СИ. Анализ молекулярно-массовых распределений полидиенов, полученных ионно-координационной полимеризацией. // Сб. статей 9 Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2002". - Изд. ИФМиК УНЦ РАН, 2002. - Вып.9, Т.2. - С. 185-189.
6. Гатауллин И.К., Балагутдинов А.М., Усманов Т.С, Спивак СИ. Особенности решения обратной кинетической задачи ионно-координационной полимеризации диенов. // Материалы Третьей Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». - Бирск: БирГПИ, 2003. - Вып.8. - С. 66-82.
7. Гатауллин И.К., Усманов Т.С, Монаков Ю.Б. Решение обратной задачи определения кинетических параметров полимеризации на неодимовых каталитических системах // Материалы Второй Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». - Бирск: БирГПИ, 2001. - Вып.6. - 4.2. - С. 13-18.
8. Гатауллин И.К., Усманов Т.С. Решение задачи расчета кинетических параметров активных центров // Вестник БирГПИ. Бирск: БирГПИ, 2003. - № 1. - С 43-49.

9. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов СМ., Монаков Ю.Б. Расчет кинетических параметров полимеризации диенов на лантанидных каталитических системах на основе полицентральной модели полимеризации. // В сб. тезисов XIII симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, 2001. - С. 136-137.
10. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Зайниев И.Р., Усманов СМ., Монаков Ю.Б. Расчет констант скоростей реакций для каждого типа активных центров при полимеризации диенов на лантанидных каталитических систем. // Материалы Второго Всероссийского симпозиума по прикладной и промышленной математике (Йошкар-Ола). Москва: Обозрение прикл. и пром. матем, 2001. - Т.8, №2. - С. 703-704.
11. Гатауллин И.К., Усманов СМ., Спивак СИ. Полицентровая модель кинетики полимеризации бутадиена на основе метода Монте-Карло. // Материалы Четвертого Всероссийского симпозиума по прикладной и промышленной математике (Сочи). Москва: Обозрение прикладной и промышленной математики, 2003. - Т. 10, Вып. 3. - С 627 .
12. Гатауллин И.К., Усманов А.С Статистическая модель полимеризации бутадиена. // Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике. - Тезисы докладов. Уфа: год РИО БашГУ, 2002. - С 130-132.
13. Усманов Т.С, Гатауллин И.К. Одноцентровая модель полимеризации бутадиена на каталитической системе $NdCl_3$ -ЗТБФ-ТИБА. // В сб. науч. тр. "Вопросы математического моделирования и механики сплошных сред". Бирск, 2000. - Вып. 5. - С 33-41.
14. Гатауллин И.К., Усманов Т.С, Усманов СМ. Моделирование кинетики ионно-координационной полимеризации бутадиена методом Монте-Карло // В сб. науч. тр. «Вопросы математического моделирования и механики сплошных сред». Бирск: БирГПИ, 2000. - Вып.5. - 172 с.
15. Гатауллин И.К., Усманов А.С. Определение констант скоростей элементарных реакций моделированием кинетики ионно-координационной полимеризации. // Сборник трудов Всерос. науч. конференции «ЭВТ в обучении и моделировании». Бирск: БирГПИ, 2001.-Вып.7.-Ч.1.-147с.

Автор выражает глубокую благодарность академику Ю.Б. Монакову, д.ф.-м.н., профессору СИ. Спиваку, к.х.н Т.С Усманову за помощь в работе и обсуждении результатов.

Гатауллин Ильпат Кагаелевич

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КИНЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Лицензия на полиграфическую деятельность 002037 от 08 ноября 2001 г.,
выданная поволжским межрегиональным территориальным управлением
Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций

Формат 60x84. Бумага писчая.

Гарнитура "Times". Уч.-изд.л. 5,5. Усл.-печ.л. 9,28.

Печать на ризографе с оригинала. Тираж 100 экз. Заказ № 127.

452450, Республика Башкортостан, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10
Бирский государственный педагогический институт

№ 16774