

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА

© Э. Р. Гиззатова

Башкирский государственный университет
Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, 453103 г. Стерлитамак, пр. 49.

Тел.: +7 (917) 424 15 55.

Email: makella@rambler.ru

Работа посвящена математическому моделированию процесса сополимеризации на катализаторах Циглера-Натта. В рассмотрении предлагается кинетическая схема процесса, содержащая три основные элементарные стадии, дополненная аналогичными реакциями для случая сополимеризации двух мономеров. Приведено математическое описание процесса в виде автономной системы обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых характеризует скорость изменения сополимерной цепи во времени. Поставлена прямая кинетическая задача, заключающаяся в расчете значений средних молекулярных масс. Получены и приведены формулы для расчета их значений. Результаты модельного вычислительного эксперимента показаны в виде графических иллюстраций по среднечисленной и среднемассовой молекулярным массам.

Ключевые слова: математическое моделирование, сополимеризация, катализаторы Циглера-Натта, бутадиеи, прямая кинетическая задача.

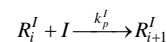
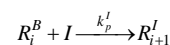
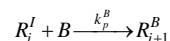
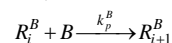
Введение

Появление синтетических продуктов становится неотъемлемой тенденцией современных реалий. Как следствие, возникает необходимость их производства в значительно больших объемах по сравнению с предыдущими десятилетиями. В основном это коснулось производства синтетических каучуков и пластических масс, благодаря которым качественно изменился обиход современной жизни, поскольку большинство из них универсальны и взаимозаменяемы. Актуальным становится вопрос о характеристических особенностях получаемых синтетических продуктов [1–3], с этой целью создаются технологические схемы управления процессами синтеза, которые позволяют иметь на выходе продукт с заранее известными свойствами [3–5]. Однако решать технологические задачи только экспериментальным путем неэффективно и долговременно, здесь более доступно математическое моделирование и применение мощных математических аппаратов в совокупности с компьютерным моделированием реакций синтеза [6–7] и созданием программных комплексов хранения и обработки больших объемов данных [8–10]. При исследовании процессов сополимеризации применение математического моделирования позволяет анализировать получаемые молекулярные характеристики и оперировать значениями кинетических констант, что практически недоступно в химическом эксперименте.

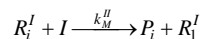
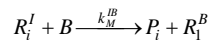
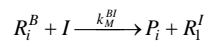
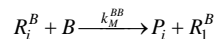
Кинетическая схема процесса

Основополагающей при моделировании подобных химических процессов является кинетическая схема [1–2; 6–7], содержащая элементарные стадии превращения мономерных звеньев в полимерную цепь. В работе рассматривается процесс сополимеризации двух мономеров бутадиеи и изопрена на катализаторе Циглера-Натта. Допускается, что получаемый сополимер статистический и его физико-химические свойства определяются кинетическими константами скоростей элементарных реакций [7; 10], при этом важным является наличие конечного мономерного звена (бутадиеи или изопрена):

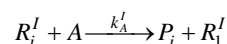
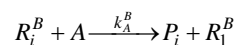
рост сополимерной цепи



перенос цепи на мономер (бутадиеи или изопрен)



перенос цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



(1)

здесь R_i^B и R_i^I – активные сополимерные цепи длиной i с концевыми звеньями бутадиена (B) и изопрена (I) соответственно; P_i – образованная сополимерная цепь длиной i с произвольным концевым звеном; A – АОС.

Поскольку процесс считается изотермическим, то значения констант скоростей элементарных реакций остаются постоянными на протяжении всего процесса. Для кинетической схемы (1) стадия иницирования активных центров считается прошедшей, а стадия дезактивации активных цепей отсутствует, что означает постоянство концентрации активных центров и безобрывность самого типа сополимеризации. Следует также отметить, что рост сополимерных цепей характеризуется только присоединяемой молекулой мономера (бутадиен или изопрен), поэтому соблюдается равенство констант скоростей элементарных реакций приращення мономера к сополимерной цепи с разным концевым звеном.

Математическое описание процесса Постановка прямой кинетической задачи

При переходе к математической модели существует два подхода – статистический и кинетический. В первом случае определяются вероятности наступления каждой реакции, и на этом основании

выстраивается статистическая модель превращений сополимерных цепей [8–9]. Обоснованность использования этого подхода появляется при расчете концентраций полимерных цепей с большой молекулярной массой. Метод дает качественный анализ характеристик получаемого продукта лишь с использованием больших массивов данных.

Кинетический подход «работает» на всем времени процесса и с любыми длинами сополимерных цепей [1; 6]. Математическая модель выписывается согласно законам химической кинетики и представляет собой систему дифференциальных уравнений типа:

$$dC/dt = \sum_{j=1}^m b \cdot w_j \quad (2)$$

в которой C – реагент; число m определяет количество элементарных реакций процесса; w_j – скорость j -ой элементарной реакции; коэффициент b определяется как 1, если реагент C образуется; $b=(-1)$, если реагент расходуется; $b=0$, если реагент в реакции не участвует.

Переписывая уравнение типа (2) для каждого реагента процесса, выписывается автономная система из бесконечного числа обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых показывает скорость изменения отдельно взятого реагента во времени:

$$\begin{aligned} dB/dt &= -k_p^B BC_a^B - k_p^B BC_a^I - k_M^{BB} B \sum_2^{\infty} (R_i^B) - k_M^{IB} B \sum_2^{\infty} (R_i^I) \\ dI/dt &= -k_p^I IC_a^I - k_p^I IC_a^B - k_M^{II} I \sum_2^{\infty} (R_i^I) - k_M^{BI} I \sum_2^{\infty} (R_i^B) \\ dA/dt &= -k_A^B AC_a^B - k_A^I AC_a^I \\ dR_1^B/dt &= -k_p^B BR_1^B - k_p^B BR_1^I - k_M^{BI} IR_1^B + k_M^{IB} BC_a^I + k_M^{BB} B \sum_2^{\infty} (R_i^B) + k_A^B A \sum_2^{\infty} (R_i^B) \\ dR_i^B/dt &= -k_p^B BR_i^B + k_p^B BR_{i-1}^B - k_p^I IR_i^B + k_p^B BR_i^I - k_M^{BI} IR_i^B - k_M^{BB} BR_i^B - k_A^B AR_i^B, i = 2, 3, \dots \\ dR_1^I/dt &= -k_p^I IR_1^B - k_p^I IR_1^I - k_M^{IB} BR_1^I + k_M^{BI} IC_a^B + k_M^{II} I \sum_2^{\infty} (R_i^I) + k_A^I A \sum_2^{\infty} (R_i^I) \\ dR_i^I/dt &= -k_p^B BR_i^I + k_p^I IR_{i-1}^I - k_p^I IR_i^I + k_p^I IR_i^B - k_M^{IB} BR_i^I - k_M^{II} IR_i^I - k_A^I AR_i^I, i = 2, 3, \dots \\ dP_1/dt &= k_M^{BB} BR_1^B + k_M^{BI} IR_1^B + k_M^{IB} BR_1^I + k_M^{II} IR_1^I + k_A^B AR_1^B + k_A^I AR_1^I \\ dP_i/dt &= k_M^{BB} BR_i^B + k_M^{BI} IR_i^B - k_M^{IB} BR_i^I + k_M^{II} IR_i^I + k_A^B AR_i^B + k_A^I AR_i^I, i = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Начальные данные для нее имеют вид:

$$\begin{aligned} B(0) &= B^{(0)}, I(0) = I^{(0)}, A(0) = A^{(0)}, \\ R_1^B(0) &= C_a^B(0), R_1^I(0) = C_a^I(0), \\ P_1(0) &= R_i^B(0) = R_i^I(0) = P_i(0) = 0, i \geq 2 \end{aligned} \quad (4)$$

В каждой элементарной реакции кинетической схемы (1) участвуют активные цепи с различной длиной цепи. Однако теоретически процесс образования сополимерных цепей R_i^I , R_i^B , P_i предполагает бесконечное наращивание числа звеньев, что фактически означает существование реагентов с очень большой молекулярной массой и очень низкой концентрацией [6]. К тому же всегда существуют факторы, приводящие к прекращению процесса сополимеризации - быстрое нарастание сополимерных глобул или какие-либо другие условия среды. Тогда можно предположить, что всегда будет существовать максимально допустимая длина цепи i_{max} такая, что цепей с большим числом звеньев не образуется. В этом случае, условие для i - длины цепи можно переписать как

$$2 \leq i \leq i_{max} \quad (5)$$

С условием (5) автономная система обыкновенных дифференциальных уравнений (3) с начальными данными (4) становится конечной. Тогда можно поставить прямую и обратную кинетические задачи [3; 6]. Прямая задача будет заключаться в решении системы дифференциальных уравнений (3)–(4) с условием (5) и известными значениями констант скоростей всех элементарных стадий с целью получения значений средних молекулярных масс образующегося сополимера. Обратная задача сводится к поиску констант скоростей элементарных стадий на основании экспериментальных данных по средним молекулярным характеристикам сополимера.

Методика расчета средних молекулярных масс

В работах [3; 6] была приведена методика решения прямой кинетической задачи для процессов гомополимеризации, при этом получены значения средних молекулярных масс. В отличие от гомополимеров, сополимерные цепи содержат разное количество звеньев одного и другого мономера, поэтому формулы для расчета средних молекулярных масс содержат следующие коэффициенты:

$$M_N(t) = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} (i \cdot \{C_i^B(t) + C_i^I(t)\})}{\sum_{i=2}^{\infty} (C_i^B(t) + C_i^I(t))} \quad (6)$$

$$M_W(t) = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} (i^2 \cdot \{C_i^B(t) + C_i^I(t)\})}{\sum_{i=2}^{\infty} (i \cdot \{C_i^B(t) + C_i^I(t)\})} \quad (7)$$

здесь

C_i^B – концентрация сополимерных цепей, содержащая концевым звеном бутадиен;

C_i^I – концентрация сополимерных цепей, содержащая концевым звеном изопрен.

Выражения для C_i^B и C_i^I рассчитываются следующим образом:

$$\tilde{N}_i^B(t) = R_i^B(t) \sum_{j=1}^i (p_i^j M^B + (1 - p_i^j) M^I) \quad (8)$$

$$\tilde{N}_i^I(t) = R_i^I(t) \sum_{j=1}^i (p_i^j M^B + (1 - p_i^j) M^I)$$

В представленных выражениях (8) участвует величина p_i^j – вероятность появления j бутадиеновых звеньев в цепях длиной i с разным концевым звеном. Ее значение может быть найдено как значение вероятности появления j событий среди общего числа i событий в предположении, что i – длина цепи - распределена по нормальному закону:

$$p_i^j = \frac{\exp\left(\frac{-(j-i \cdot p)^2}{2ipq}\right)}{\sqrt{2\pi ipq}} \quad (9)$$

Значение вероятности p можно рассчитать как отношение сумм скоростей элементарных стадий, в которых может быть получено одно мономерное бутадиеновое звено на общую сумму скоростей всех элементарных стадий:

$$p = (W_p^B + W_M^{BB} + W_M^{IB} + W_A^B) / W_{total} \quad (10)$$

Тогда вероятность появления одного изопренового звена определяется как $(1-p)$. Решая систему дифференциальных уравнений (3)–(4) с условием (5) можно рассчитать значения средних молекулярных масс по формулам (6)–(7) с учетом (8)–(10).

Вычислительный эксперимент

Приведенная методика расчета среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс стала основой создания алгоритма и программного обеспечения по решению прямой кинетической задачи.

Был проведен модельный вычислительный эксперимент с целью построения требуемых графических зависимостей по средним молекулярным массам. Исходные данные, используемые в вычислительном эксперименте: $T = 25$ °С, $B(0) = 1$ моль/л, $I(0) = 1$ моль/л, $A(0) = 0.003$ моль/л, $C_a^B(0) = 0.0003$ моль/л, $C_a^I(0) = 0.0003$ моль/л. Значения кинетических констант скоростей элементарных реакций были подобраны схожими со значениями констант скоростей аналогичных реакций при гомополимеризации изопрена и бутадиена на титан-содержащих катализаторах.

На следующих рисунках приведены расчетные графические зависимости по среднечисленной (рис. 1) и среднемассовой (рис. 2) молекулярным массам. Видно, что поведение кривых на приведен-

ных рисунках характерно как для гомополимера, так и для сополимера.

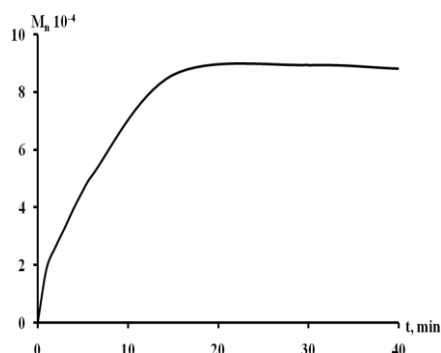


Рис. 1. Зависимость среднечисленной молекулярной массы от времени сополимеризации.

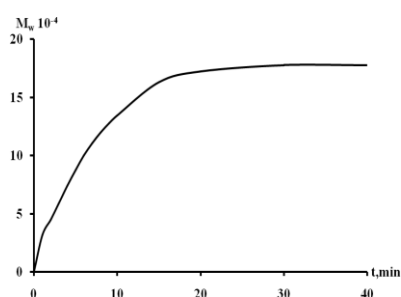


Рис. 2. Зависимость среднемассовой молекулярной массы от времени сополимеризации.

Таким образом, можно сделать вывод, что прямая кинетическая задача сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений, результаты которой позволяют рассчитывать среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы сополимера. При этом сами формулы содержат параметры, которые необходимо определять посредством использования законов теории вероятностей. Составленный алгоритм и созданное на его основе программное обеспечение позволяет находить средние молекулярные характеристики

сополимера, а также наглядно представлять поведение среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера в течение процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 350 с
2. Monakov Yu. B., Mullagaliev I. R., Kharitonova E. Yu. The kinetic parameters of butadiene polymerization with a VOCl_3 -dialkylmagnesium catalyst system // *Polymer Science. Series A*. 2002. Т. 44. №2. Pp. 119–123.
3. Usmanov T. S., Maksyutova E. R., Spivak S. I. Mathematical modeling of butadiene polymerization over lanthanide-containing catalysts // *Doklady Physical Chemistry*. 2002. Т. 387. №4–6. Pp. 331–334.
4. Sigaeva N. N., Saitova F. F., Glukhov E. A., Gareev A. R., Maksyutova E. R., Monakov Yu. B. Kinetic heterogeneity of the active sites of titanium-containing catalytic systems in the stereospecific polymerization of isoprene // *Kinetics and Catalysis*. 2007. Т. 48. №4. Pp. 556–561.
5. Mingaleev V. Z., Ionova I. A., Monakov Y. B., Zakharov V. P., Musin A. A., Urmancheev S. F., Berlin A. A. Kinetic nonuniformity of a titanium catalyst in the polymerization of butadiene: effect of intensifying stirring of the reaction mixture // *Polymer Science. Series B*. 2008. Т. 50. №11–12. Pp. 351–355.
6. Гиззатова Э. Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризаций: автореф. дис. ... д-р физ.-мат. наук. Уфа, 2015. 32 с.
7. Grigoryev I., Miftakhov E., Mustafina S. Mathematical modeling of the copolymerization of styrene with maleic anhydride in a homogeneous environment // *International Journal of Chemical Sciences*. 2016. Т. 14. №1. С. 381–386.
8. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. Исследование неоднородности продукта сополимеризации бутадиена со стиролом на основе моделирования методом Монте-Карло // Математическое моделирование процессов и систем. Сб. мат-ов V Всерос.науч.-практ.конф., приуроченной к 110-летию со дня рождения академика А. Н. Тихонова. Стерлитамак: Стерл. фил. БашГУ, 2016. С. 183–189.
9. Mikhailova T., Mustafina S., Miftakhov E. Study of the chain transfer agents effect on the butadiene-styrene copolymers properties based on the Monte-Carlo method // *CEUR Workshop Proceedings. Proceedings of the Mathematical Modeling Session at the International Conference Information Technology and Nanotechnology, MM-ITNT 2017*. 2017. С. 289–292.
10. Grigoryev I., Mustafina S. Mathematical modeling of the copolymerization of α -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment // *Procedia Engineering*. 2017. Pp. 639–644.

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.17

**A METHOD FOR DETERMINING THE AVERAGE
MOLECULAR CHARACTERISTICS FOR BUTADIENE
WITH ISOPRENE COPOLYMERIZATION**

© E. R. Gizzatova

*Bashkir State University, Sterlitamak branch
49 Lenin Avenue, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (917) 424 15 55.
Email: makella@rambler.ru*

The paper is devoted to mathematical modeling of the process of copolymerization of two monomers on Ziegler-Natta catalysts. A kinetic scheme of the process is proposed that contains three basic elementary stages: growth of the copolymer chain, transfer of the chain to each monomer, and transfer of the chain to an organoaluminium compound. The scheme is supplemented with corresponding reactions for the case of copolymerization of two monomers. Since there is no stage of deactivation of active centers in the kinetic scheme, the main equation of the material balance of the process is the ratio of the constancy of the concentration of active centers at the beginning and at any time of the process. The mathematical description is given as an autonomous system of an infinite number of ordinary differential equations, each of which characterizes the rate of change in the concentration of the copolymer chain over time. For the process under consideration, a direct kinetic problem is posed, which consists in solving a system of differential equations and calculating the values of the average number and average molecular masses. The formulas for calculating their values were obtained and are presented in this paper. Based on the given method, an algorithm was compiled and software was created. A model experiment was performed, the results of which are presented in the form of graphic illustrations for the dependences of average molecular masses on time.

Keywords: mathematical modeling, copolymerization, Ziegler-Natta catalysts, direct kinetic problem.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Podval'nyi S. L. Modelirovanie promyshlennykh protsessov polimerizatsii [Modeling of industrial polymerization processes]. Moscow: Khimiya, 1979. 350 s
2. Monakov Yu. B., Mullagaliev I. R., Kharitonova E. Yu. Polymer Science. Series A. 2002. Vol. 44. No. 2. Pp. 119–123.
3. Usmanov T. S., Maksyutova E. R., Spivak S. I. Doklady Physical Chemistry. 2002. Vol. 387. No. 4–6. Pp. 331–334.
4. Sigaeva N. N., Saitova F. F., Glukhov E. A., Gareev A. R., Maksyutova E. R., Monakov Yu. B. Kinetics and Catalysis. 2007. Vol. 48. No. 4. Pp. 556–561.
5. Mingaleev V. Z., Ionova I. A., Monakov Y. B., Zakharov V. P., Musin A. A., Urmancheev S. F., Berlin A. A. Polymer Science. Series B. 2008. Vol. 50. No. 11–12. Pp. 351–355.
6. Gizzatova E. R. Obratnye zadachi khimicheskoi kinetiki dlya kineticheski neodnorodnykh reaktsii polimerizatsii: avtoref. dis. ... d-r fiz.-mat. nauk. Ufa, 2015.
7. Grigoryev I., Miftakhov E., Mustafina S. International Journal of Chemical Sciences. 2016. Vol. 14. No. 1. Pp. 381–386.
8. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Mustafina S. A. Matematicheskoe modelirovanie protsessov i sistem. Sb. mat-ov V Vseros.nauch.-prakt.konf., priurochennoi k 110-letiyu so dnya rozhdeniya akademika A. N. Tikhonova. Sterlitamak: Sterl. fil. BashGU, 2016. Pp. 183–189.
9. Mikhailova T., Mustafina S., Miftakhov E. CEUR Workshop Proceedings. Proceedings of the Mathematical Modeling Session at the International Conference Information Technology and Nanotechnology, MM-ITNT 2017. 2017. Pp. 289–292.
10. Grigoryev I., Mustafina S. Procedia Engineering. 2017. Pp. 639–644.

Received 30.09.2020.