

УДК 519.60

О численной реализации прямой кинетической задачи расчета конверсионной кривой для процессов радикальной полимеризации

Хисаметдинова Г.К., Юнусова Д.С., Корнилова А.А., Гиззатова Э.Р.

Уфимский университет науки и технологий

Аннотация: В работе приводится математическая модель процесса радикальной полимеризации, используемая для расчета конверсионной кривой. Анализируется способ ее решения и дается рекомендация к численным алгоритмам поиска, при этом указывается круг проблем, возникающих при использовании готовых алгоритмов.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, конверсия, математическая модель.

1. Введение

Исследование процессов радикальной полимеризации может вестись как эмпирическими [1], так и аналитическими методами [2]. В свою очередь, аналитические методы ограничиваются лишь узким кругом идеальных моделей, поскольку их применение крайне затруднено в силу сложности самих математических моделей процесса. Чаще всего решение ищется численными методами, но и здесь есть ряд проблем, возникающих при использовании алгоритмов поиска обратных задач: безусловная оптимизация и жесткость систем дифференциальных уравнений. Обойти первую проблему удастся введением дополнительных условий на значения искомых параметров, но вторая зачастую требует применения не готовых алгоритмов, доступных в имеющихся приложениях, а использования особенных подходов, конкретизирующих решение.

2. Постановка задачи

В рассмотрение вводится кинетическая схема процесса радикальной полимеризации, проходящая в пять стадий: инициирование активных центров полимеризации, роста активной цепи, передачи активной цепи на мономер, рекомбинации и диспропорционирования. Каждая стадия протекает согласно своему закону взаимодействия глобул полимера [3].

Интересующая конверсионная кривая может быть получена из следующей системы:

$$\begin{aligned}\frac{dI}{dt} &= -k_i I \\ \frac{dM}{dt} &= -(k_M + k_p) M C_a \\ \frac{dC_a}{dt} &= k_i I - (k_{rec} + k_{disp}) C_a^2\end{aligned}\tag{1}$$

Начальные данные для системы (1) имеют вид:

$$I(0) = I^{(0)}, M(0) = M^{(0)}, C_a(0) = C_a^{(0)} \quad (2)$$

Константы скорости k_i и k_M зависят от температуры по закону Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

Константы скорости стадий бимолекулярного обрыва k_{rec} и k_{disp} зависят от температуры по измененной аррениусовской зависимости:

$$k^* = k \cdot \exp(-c_1U - c_2U^2 - c_3U^3). \quad (4)$$

Требуется решить систему дифференциальных уравнений (1) с начальными данными (2) с учетом известных зависимостей (3)-(4).

В силу зависимости констант не только от температуры процессы и конверсии мономера, система дифференциальных уравнений (1) становится достаточно жесткой и требует непростых алгоритмов решения.

3. Методика решения

Одним из кажущихся простыми способов решения системы (1)-(2) является применение неявных численных методов, реализованных в существующих известных математических пакетах. Они дают, но к сожалению, не предоставляют качественного анализа. Здесь необходимо отметить, что процесс радикальной полимеризации сложен из-за сменяющих друг друга стационарного и нестационарного режимов. Именно точки переключения режимов и являются целью анализа конверсионной кривой.

Для успешного согласования химической и математической сторон процесса, для анализа был использован подход, описанный в работе [3]. Он предоставляет возможность слежения за динамикой процесса и за точками переключения.

В основе подхода матрица значимости каждого компонента системы (1) в каждый момент времени:

$$Z(t) = \begin{pmatrix} \frac{dI}{dt} & | & -k_i I & 0 & 0 \\ \frac{dM}{dt} & | & 0 & -(k_M + k_p) M C_a & 0 \\ \frac{dC_a}{dt} & | & k_i I & 0 & -(k_{rec} + k_{disp}) C_a^2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

При падении значимости компонента системы (1) соответствующий элемент матрицы обнуляется, вид матрицы меняется, что означает смену режима работы процесса.

Литература

1. Улитин Н.В., Терещенко К.А., Фризен А.К., Буракова А.О., Колесов С.В., Шиян Д.А., Темникова Н.Е. Кинетическая схема и кинетические константы процесса синтеза полиметилметакрилата, протекающего по радикально-координационному механизму // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58, № 2. С. 133–144.

2. Gizzatov D.R., Kornilova A.A., Khisametdinova G.K., Gizzatova E.R. 2. The Method of Basic Functions in the Analysis of Monomer Conversion in Radical Polymerization // Proceedings - 2023 5th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA 2023. 2023. P. 48–51.
3. Гиззатова Э.Р., Спивак С.И., Колесов С.В. Математическое моделирование кинетической неоднородности констант скоростей бимолекулярного обрыва радикальной полимеризации // Системы управления и информационные технологии. 2015. №1-1(59). С. 126–129.

MSC 37N30

On numerical realization of the direct kinetic problem of calculation of the conversion curve of radical polymerization processes

G.K. Khisametdinova, D.S. Yunusova, A.A. Kornilova, E.R. Gizatova
Ufa University of Science and Technology

Abstract: This paper presents a mathematical model of the radical polymerization process used to calculate the conversion curve. The method of its solution is analyzed and a recommendation for numerical search algorithms is given, while the range of problems arising from the use of ready-made algorithms is indicated.

Keywords: radical polymerization, conversion, mathematical model.

References

1. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Burakova A.O., Kolesov S.V., Shiyani D.A., Temnikova N.E. Kinetic scheme and kinetic constants of the process of synthesis of polymethyl methacrylate proceeding by radical-coordination mechanism // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58, № 2. P. 133–144.
2. Gizatov D.R., Kornilova A.A., Khisametdinova G.K., Gizatova E.R. 2. The Method of Basic Functions in the Analysis of Monomer Conversion in Radical Polymerization // *Proceedings - 2023 5th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA 2023*. 2023. P. 48–51.
3. Gizatova E.R., Spivak S.I., Kolesov S.V. Mathematical modeling of kinetic inhomogeneity of bimolecular breakage rate constants of radical polymerization // *Control Systems and Information Technologies*. 2015. №1-1(59). P. 126–129.