

УДК 004.94

Математическое моделирование безобрывной полимеризации диенов на основе системы дифференциальных уравнений

Хашпер Б.Л., Юнусова Д.С., Гиззатова Э.Р.

Уфимский университет науки и технологий

Аннотация: В работе представлено исследование непрерывной полимеризации диенов с использованием катализаторов Циглера-Натта. Разработана математическая модель процесса, основанная на системе дифференциальных уравнений, описывающих динамику изменения концентраций реагентов. Проведен анализ матрицы частных производных, характеризующей вклад каждого компонента в скорость реакции. Проведен расчет и анализ собственных значений этой матрицы. Выявлены ключевые закономерности протекания процесса. Разработанная методика апробирована на экспериментальных данных полимеризации.

Ключевые слова: полимеризация, химическая кинетика, система дифференциальных уравнений, матрица скоростей, собственные значения матрицы.

1. Введение

Рассмотрим процесс безобрывной полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта, в ходе которого смешиваются растворы мономера и алюмоорганического соединения (АОС). Кинетическая схема процесса включает три стадии:



где P_i – растущая полимерная цепь с i звеньями, Q_i – образованная полимерная цепь с i звеньями, M – мономер, A – АОС, k_p – константа скорости стадии роста полимерной цепи, k_M – константа скорости стадии передачи цепи на мономер, k_A – константа скорости стадии передачи цепи на АОС.

2. Математическая модель

На основе законов химической кинетики формируется математическая модель процесса, которая включает дифференциальные уравнения, описывающие динамику изменения концентраций каждого реагента в смеси. При этом, учитывая предположение о формировании полимерной цепи бесконечной длины, модель содержит рекуррентные уравнения для полимерных цепей:

$$\frac{dM}{dt} = -M(k_p + k_M) \left(P_1 + \sum_{i=2}^{\infty} P_i \right),$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= -Ak_A \left(P_1 + \sum_{i=2}^{\infty} P_i \right), \\
 \frac{dP_1}{dt} &= -k_p M P_1 + (k_M + k_A A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\
 \frac{dQ_1}{dt} &= (k_M A + k_A A) P_1, \\
 \frac{dP_i}{dt} &= k_M M (P_{i-1} - P_i) - (k_M A + k_A A) P_i, \quad i \geq 2, \\
 \frac{dQ_i}{dt} &= (k_M M + k_A A) P_i, \quad i \geq 2.
 \end{aligned} \tag{2}$$

В качестве начальных данных взяты: исходная концентрация мономера, исходная концентрация алюминийорганического соединения, исходная концентрация полимерных цепей с единичной длиной звена, которые в данном процессе играют роль активных центров:

$$P_1^0 = P_1(0), \quad M^0 = M(0), \quad A^0 = A(0). \tag{3}$$

Ограничим систему (2) первыми тремя уравнениями, так как четвертое уравнение является совокупным уравнением по всем P_i . Обозначим $\sum_{i=2}^{\infty} P_i$ как $P_{2,\infty}$, $\sum_{i=2}^{\infty} Q_i$ как $Q_{2,\infty}$. Получим систему уравнений, характеризующую динамику изменения концентраций растущих полимерных цепей:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM}{dt} &= -M(k_p + k_M)(P_1 + P_{2,\infty}), \\
 \frac{dA}{dt} &= -Ak_A(P_1 + P_{2,\infty}), \\
 \frac{dP_1}{dt} &= -k_p M P_1 + (k_M + k_A A) P_{2,\infty}, \\
 \frac{dP_{2,\infty}}{dt} &= k_p M P_1 - (k_M + k_A A) P_{2,\infty}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Анализируя динамику изменения концентраций веществ [1], можно отметить, что начиная с определенного момента времени $t = t_1$, изменения становятся незначительными, что позволяет считать, что функции скоростей достигают стационарного состояния. Учитывая, что в соотношениях (4) $M P_1$, $M P_{2,\infty}$, $A P_1$, $A P_{2,\infty}$ – скорости стадий без констант, можно определить матрицу частных производных следующего вида:

$$\begin{pmatrix} P_1 & P_{2,\infty} & 0 & 0 \\ M & 0 & A & 0 \\ 0 & M & 0 & A \\ 0 & 0 & P_1 & P_{2,\infty} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ P_1 \\ P_{2,\infty} \\ A \end{pmatrix}. \tag{5}$$

Матрица (5) демонстрирует значимость вклада каждого вещества в значение скорости каждой реакции с течением времени. Чем больше время процесса, тем меньше значение скорости.

Для количественной оценки значимости вклада веществ в скорость реакции найдем собственные значения матрицы (5), используя характеристическое уравнение, теорему Виета, а также условие, что сумма собственных значений, соответствующих P_1 и $P_{2,\infty}$, должна быть равна 0 [2].

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0, \\ \lambda_2 = \sqrt{-P_1 P_{2,\infty} + AP_1 + AM + MP_{2,\infty}}, \\ \lambda_3 = -\sqrt{-P_1 P_{2,\infty} + AP_1 + AM + MP_{2,\infty}}, \\ \lambda_4 = P_1 + P_{2,\infty}. \end{cases} \quad (6)$$

Найденные собственные значения (6) демонстрируют, что процесс безобрывный, квазистационарный, соблюдается закон сохранения массы веществ.

3. Вычислительный эксперимент

Предлагаемая методика апробирована на процессе безобрывной полимеризации диенов. Использовались следующие входные данные: $P_1^0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $M^0 = 1.5$ моль/л, $A^0 = 0.03$ моль/л, $k_p = 17.38$, $k_M = 0.024$, $k_A = 1.47$. Разработано собственное программное обеспечение на языке Python. В нем решена система уравнений (2)–(4), построены молекулярно-массовые распределения $P_{2,\infty}$, $Q_{2,\infty}$ и $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$. На рис. 1–2 представлены молекулярно-массовые распределения $P_{2,\infty}$ (а), $Q_{2,\infty}$ (б) и $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$ (в). Для наглядности графики построены по логарифмической шкале по оси X .

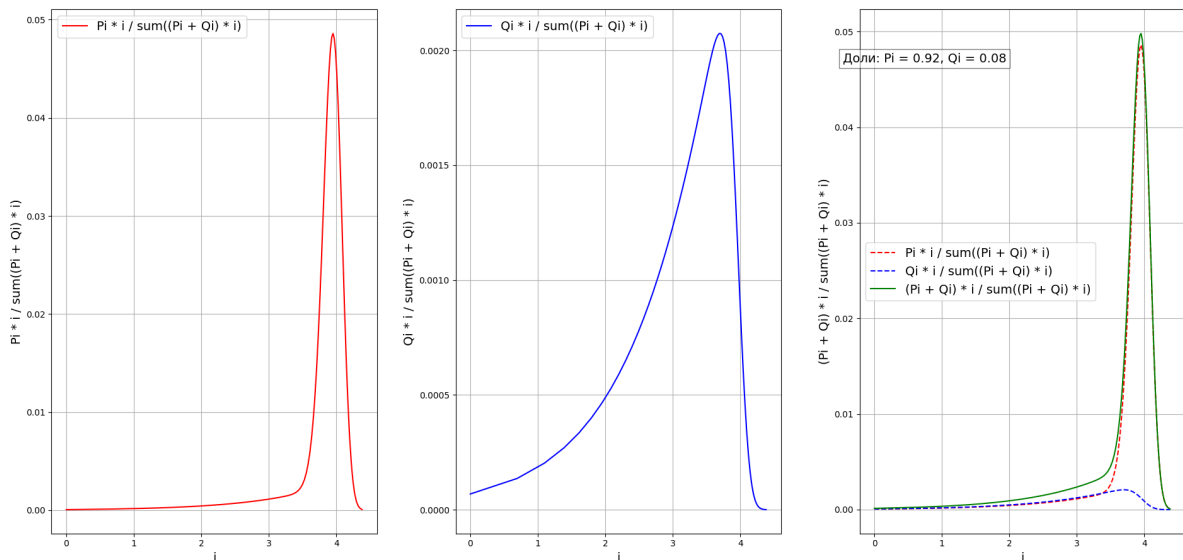


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения при $t = 2$ мин: а) $P_{2,\infty}$; б) $Q_{2,\infty}$; в) $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$

Для каждого рассматриваемого момента времени рассчитаны доли $P_{2,\infty}$ и $Q_{2,\infty}$ по формулам (7)–(8):

$$\text{доля } P_{2,\infty} = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} (P_i \cdot i)}{\sum_{i=2}^{\infty} (P_i + Q_i) \cdot i}, \quad (7)$$

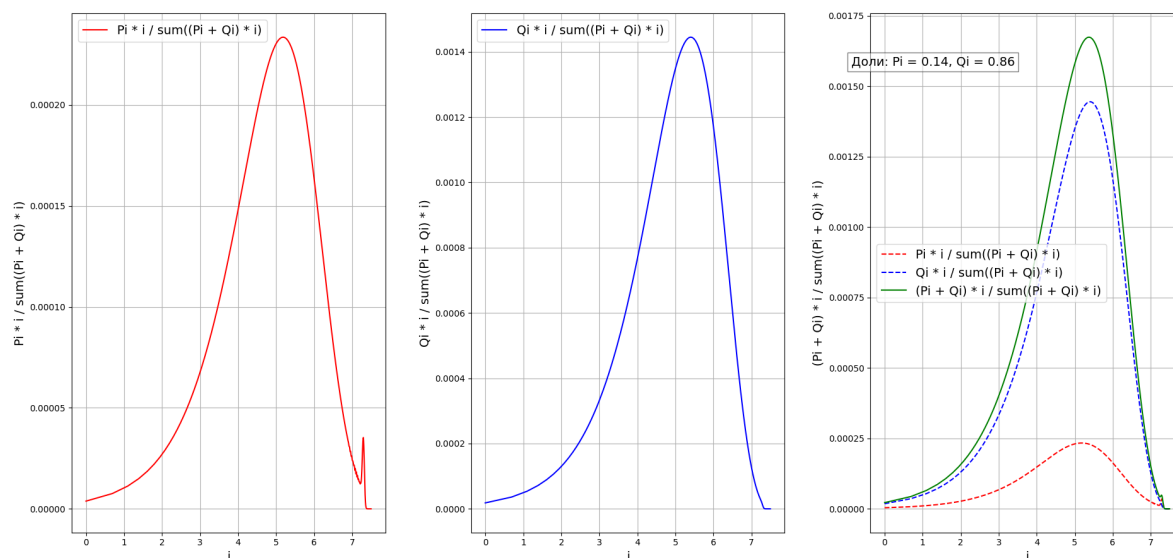


Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения при $t = 90$ мин: а) $P_{2,\infty}$; б) $Q_{2,\infty}$; в) $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$

$$\text{доля } Q_{2,\infty} = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} (Q_i \cdot i)}{\sum_{i=2}^{\infty} (P_i + Q_i) \cdot i}. \quad (8)$$

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1: Доли $P_{2,\infty}$ и $Q_{2,\infty}$ в разные моменты времени

Доля	2 мин	7 мин	12 мин	20 мин	30 мин	60 мин	90 мин
$P_{2,\infty}$	0.92	0.77	0.65	0.51	0.39	0.21	0.14
$Q_{2,\infty}$	0.08	0.23	0.35	0.49	0.61	0.79	0.86

Из рис. 1–2 и табл. 1 видно, что с течением времени доля $P_{2,\infty}$ увеличивается, а доля $Q_{2,\infty}$ уменьшается.

4. Заключение

Таким образом, в ходе работы построена математическая модель процесса безобрывной полимеризации диенов, включающая дифференциальные уравнения, которые описывают динамику изменения концентраций реагентов и рекуррентные уравнения для полимерных цепей. Проведён анализ значимости вклада веществ в скорость реакции с течением времени через собственные значения матрицы скоростей, которые характеризуют внутренние взаимосвязи между веществами. Предлагаемая методика может применяться для управления процессом полимеризации.

Литература

1. Гиззатова Э. Р., Подвальный С. Л., Спивак С. И. Поиск кинетических констант при моделировании процессов полицентровой безобрывной полимеризации дие-

- нов // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2020. Т. 16, № 5. С. 13-18.
2. Воробьев А. Х., Богданов А. В. Кинетика нелинейных химических систем: учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 2019. 158 с.

MSC 80A30

Mathematical Modeling of Continuous Diene Polymerization Based on a System of Differential Equations

B.L. Khashper, D.S. Yunusova, E.R. Gizzatova
Ufa University of Science and Technology

Abstract: This study investigates the continuous polymerization of dienes using Ziegler-Natta catalysts. A mathematical model of the process was developed based on a system of differential equations describing the dynamics of reagent concentration changes. The analysis included examination of the partial derivatives matrix characterizing each component's contribution to the reaction rate. The eigenvalues of this matrix were calculated and analyzed, revealing key patterns of the polymerization process. The developed methodology was successfully tested on experimental polymerization data.

Keywords: polymerization, chemical kinetics, system of differential equations, rate matrix, matrix eigenvalues.

Литература

1. Gizzatova E. R., Podvalny S. L., Spivak S. I. Poisk kineticheskikh konstant pri modelirovanii protsessov politsentrovoy bezobryvnoy polimerizatsii dienov [Search of kinetic constants in modeling of multicentric non-breaking polymerization processes of dienes] // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of Voronezh State Technical University]. 2020. Vol. 16, no. 5. P. 13-18. (in Russian)
2. Vorobiev A. Kh., Bogdanov A. V. Kinetika nelineinykh khimicheskikh sistem [Kinetics of nonlinear chemical systems]: textbook. Moscow: Moscow State University Publ., 2019. 158 p. (in Russian)