УДК 541.04.057; 678.6/7; 66.095.264.3

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т. С. Усманов[1], А. С. Усманов[2], С. М. Усманов[2], А. Г. Ягола[3]

В работе предлагается устойчивый численный метод решения обратной задачи нахождения распределения макромолекул различной длины в полимере из анализа экспериментальной кривой молекулярно-массового распределения. Рассматривается интегральное уравнение Фредгольма первого рода, в качестве ядра которого использована функция распределения Флори. Приведен пример решения задачи определения молекулярно-массового распределения в процессе ионно-координационной полимеризации изопрена. Предложена бимодальная модель данного процесса и определены кинетические характеристики каждого из двух типов активных центров, возникающих при полимеризации изопрена. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 05–01–97928).

Ключевые слова: численные методы, обратные задачи, интегральные уравнения, распределение макромолекул, функция распределения Флори, полимеризации изопрена.

1. Введение. Полимеризация — цепной процесс, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру. В результате реакции полимеризации образуются высокомолекулярные соединения, отличительной особенностью которых является то, что они состоят из совокупности макромолекул различных длин [1 – 5], имеющих, соответственно, различные молекулярные массы (M_i):

$$M_i = m_0 n_i, \tag{1}$$

где m_0 — молекулярная масса мономера, n_i равно числу мономеров в цепи, т.е. принимает целочисленные значения. Для полной молекулярно-массовой характеристики полимеров необходимо знание функции их молекулярно-массового распределения (ММР). Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, в свою очередь каждая из них может быть численной или массовой в зависимости от того, численная или массовая доля используется при рассмотрении средних массовых характеристик макромолекул. Очевидно, что эти два способа усреднения (по числу и по массе) не эквивалентны. В настоящей работе рассматриваются дифференциальные функции ММР.

Если известно, сколько имеется молекул n_i данной молекулярной массы M_i, то для характеристики полимера можно построить численную функцию распределения по молекулярной массе $q_n(M)$. Пусть dn — численная доля макромолекул, молекулярная масса которых лежит в интервале от M до $M + dM$. Поскольку диапазон изменений молекулярных масс полимера очень широкий (от 10^2 до 10^7) и $\dfrac{n_i}{n_0} \to dn$, где n_0 — общее число макромолекул, то величину M считают непрерывно изменяющейся. Тогда непрерывная функция распределения молекулярных масс определяется как плотность вероятности существования макромолекул в интервале от M до $M + dM$.

Введем функцию

$$q_n(M) = \frac{dn}{dM}\,, \tag{2}$$

которая называется дифференциальной функцией численного распределения молекулярных масс. Зная распределение $q_n(M)$, можно оценить усредненную характеристику, называемую среднечисленной молекулярной массой:

$$M_n = \int\limits_0^\infty M q_n(M)\, dM. \tag{3}$$

[1] ООО “ЮНГ-НТЦ Уфа”, ул. Революционная, 96/2, 450078, г. Уфа; e-mail: usmanovts@ufantc.ru
[2] Бирская государственная социально-педагогическая академия, ул. Интернациональная, 10, 452453, г. Бирск; e-mail: usm@birsk.ru
[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы, 119992, Москва; e-mail: yagola@inverse.phys.msu.su

© Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ им. М. В. Ломоносова

Эта характеристика определяет средний размер (длину цепи) макромолекул данного полимера.

По аналогии можно ввести дифференциальную функцию массового распределения. Пусть dw — массовая доля макромолекул, молекулярная масса которых лежит в интервале от M до $M + dM$; тогда $q_w(M) = \dfrac{dw}{dM}$. При обработке экспериментальных ММР-полимеров вычисляется среднемассовая функция распределения, или дифференциальная функция массового распределения:

$$q_w(M) = \frac{M}{M_n}\, q_n(M). \tag{4}$$

На практике именно это распределение $q_w(M)$ обычно называют ММР полимера. Вид ММР определяется многими факторами, но в первую очередь набором элементарных реакций (кинетической схемой) полимеризационного процесса. Например, можно гипотетически представить следующую схему процесса ионно-координационной полимеризации изопрена с участием алюминийорганических соединений (АОС) в качестве катализатора:

1) $I \xrightarrow{k_i} P_1$ — реакция инициирования;

2) $P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{1+1}$ — реакция роста цепи;

3) $P_i + M \xrightarrow{k_m} Q_i + P_1$ — реакция передачи цепи на мономер;

4) $P_i + A \xrightarrow{k_a} Q_i + P_1$ — реакция передачи цепи на АОС и образования активного центра (АЦ);

5) $P_i \xrightarrow{k_d} Q_i$ — реакция гибели АЦ.

Здесь P_i и Q_i — растущая и “мертвая” полимерные цепи длины i, а k_i, k_p, k_m, k_a, k_d — константы скоростей вышеприведенных элементарных стадий 1 – 5 соответственно.

Очевидно, что размер образующихся макромолекул, а соответственно, и вид ММР будет определяться соотношением скоростей реакций роста цепи (V_p) и реакций, приводящих к обрыву (ограничению длины) макромолекулярной цепи (V_o). В представленной схеме реакциями обрыва цепи являются реакции передачи на АОС и на мономер и реакция гибели АЦ. Введем статистический параметр полимеризации λ, который обратно пропорционален M_n:

$$\lambda = \frac{\sum\limits_k V_{ok}}{m_0 V_p} = \frac{1}{m_0 M_n}\,, \tag{5}$$

где индекс k определяет вид реакции ограничения цепи. Таким образом, анализ кривых ММР и знание величин M_n позволяет установить схему полимеризационного процесса.

Форма кривой ММР зависит от способа синтеза полимера, обычно она меняется в процессе его переработки и эксплуатации. Кривые ММР могут быть уни- или полимодальными и описываются различными закономерностями. В частности, для описания унимодальной кривой можно использовать распределение Флори

$$q_w(M) = \lambda^2 M \exp(-\lambda M). \tag{6}$$

Однако для большинства реальных полимерных материалов кривые ММР не описываются уравнением (6), а представляют собой полимодальные кривые распределения, состоящие из ряда максимумов, образующихся вследствие существования в системе некоторого распределения центров полимеризации и, следовательно, ряда макромолекул различной длины. Другими словами, в полимерной системе сосуществуют различные типы АЦ, отличающиеся своими кинетическими параметрами. Молекулярно-массовые распределения, соответствующие различным центрам полимеризации, накладываются друг на друга и дают суммарную “размытую” кривую ММР. По таким суммарным экспериментальным кривым распределения трудно идентифицировать конкретную схему кинетики полимеризации и состав исследуемого полимера, а следовательно, невозможно однозначно оценить кинетические параметры процесса полимеризации. Таким образом, возникает задача нахождения функции распределения макромолекул различной длины в данном полимере из анализа экспериментальной кривой ММР. Решение этой задачи позволяет определить количество типов АЦ, участвующих в полимеризационном процессе, и найти далее их кинетические параметры.

2. Постановка обратной задачи. В основе математической модели лежат следующие положения:

а) i-й активный центр характеризуется своим статистическим параметром полимеризации λ_i;

б) существует некоторое распределение активных центров по параметру λ, обозначаемое $\varphi(\lambda)$;

в) каждый тип активных центров порождает фракцию молекулярных масс, кривая ММР которой описывается некой функцией $K(\lambda, M)$, а суммарное ММР полимера представляет собой суперпозицию этих распределений;

г) модель не рассматривает диффузионные ограничения и считается, что неоднородность активных центров проявляется в пространстве и не зависит от времени.

В этом случае обратная задача интерпретации молекулярно-массового распределения сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$q_w(M) = \int\limits_0^\infty \varphi(\lambda) K(\lambda, M)\, d\lambda, \tag{7}$$

где ядро $K(\lambda, M)$ — функция, отражающая конкретный механизм полимеризационного процесса, $\varphi(\lambda)$ — искомая функция распределения центров полимеризации, $q_w(M)$ — экспериментальная кривая ММР изучаемого полимерного образца, определенная со среднеквадратичной ошибкой δ.

Восстановление функции распределения $\varphi(\lambda)$ по приближенным значениям экспериментальной кривой ММР $q_w(M)$ является обратной задачей. Сложность численного решения интегрального уравнения (1) относительно $\varphi(\lambda)$ заключается в том, что при обычных выборах норм в пространстве решений данная задача относится к классу некорректно поставленных [6, 7], т.е. малым возмущениям входных данных $q_w(M)$ могут соответствовать как угодно большие отклонения решения $\varphi(\lambda)$.

Решение обратной задачи ММР подразумевает отыскание функции распределения активных центров полимеризации $\varphi(\lambda)$, а также определение количества типов АЦ, сосуществующих в полимеризационной системе, и расчет кинетических характеристик (констант элементарных реакций) каждого типа центра полимеризации [8 – 11]. Набор кинетических констант определяется кинетической схемой полимеризационного процесса, которая для рассматриваемой в данной работе ионно-координационной полимеризации представлена системой химических уравнений (1) – (5). Информация о количестве типов активных центров полимеризации, их кинетических параметрах дает возможность, во-первых, более четко обосновать строение центров ионно-координационной полимеризации и, во-вторых, создать адекватные модели полимеризации для оптимизации промышленных процессов получения полимеров.

На практике обратную задачу ММР целесообразно рассматривать в логарифмических координатах, поскольку экспериментальная кривая ММР q_w определяется в логарифмических координатах. Использование равномерной дискретизации при численном решении уравнения (7) приводит к потере информации в области низких молекулярных масс.

После перехода к новым переменным $x = \ln M$ и $s = \ln \lambda$ интегральное уравнение (7) принимает вид

$$q_w(x) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \psi(s) K(s, x)\, ds, \tag{8}$$

где $K(s, x)$ — ядро интегрального уравнения (8). Соответствующие функции распределения центров полимеризации $\varphi(\lambda)$ и $\psi(s)$ взаимосвязаны условием нормировки

$$\int\limits_0^\infty \varphi(\lambda)\, d\lambda = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \psi(s)\, ds = 1, \tag{9}$$

где $\psi(s) = \lambda\varphi(\lambda)$. Ядро интегрального уравнения (8) имеет вид $K(s, x) = \exp\big[2(s + x) - \exp(s + x)\big]$.

3. Априорная информация об искомом решении. Для нахождения устойчивого решения обратной задачи (8) с помощью метода регуляризации А. Н. Тихонова [6, 7] предлагается использовать следующую априорную информацию об искомом решении $\psi_\alpha(s)$:

а) решение должно принадлежать к классу гладких функций в пространстве, интегрируемых с квадратом вместе с первой производной от $-\infty$ до ∞;

б) решение должно быть таким, чтобы норма невязки не превышала ошибки экспериментальных измерений: $\big\| \widehat{A}\psi(s) - q_w(x) \big\|^2 \leqslant \delta^2$;

в) решение должно удовлетворять условию нормировки (9);

г) решение должно быть неотрицательным для любых $s \in (-\infty, \infty)$.

Численное решение интегрального уравнения Фредгольма первого рода (8) проводилось с использованием программного обеспечения, описанного в монографиях [7, 12, 13]. Алгоритмы численного решения обратной задачи ММР представлены в работах [11, 14]. Для процессов ионно-координационной полимеризации в качестве ядра уравнения (7) используется функция (6).

4. Тестовый расчет. В качестве тестового расчета рассмотрен пример, когда функция распределения АЦ полимеризации $\psi(s)$ была задана в виде функции нормального распределения:

$$\psi_\sigma(s) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s-s_0)^2}{2\sigma^2}\right), \tag{10}$$

где s_0 — значение переменной s, при котором наблюдается максимум функции распределения Гаусса, и σ — параметр ширины данного распределения. Решение искалось в интервале, выбранном из данных о средней молекулярной массе полимера: $a \leqslant s \leqslant b$, $a = -16{,}0$, $b = -8{,}0$. Удовлетворяющие этому интервалу решения $\psi_\sigma(s)$ были найдены для $\sigma = 0{,}3$ и $s_0 = -12{,}0$.

Для вычисления значений $q_w(x_i) = q_{0i}$ по формуле (8) с функцией распределения (7) использовался метод Симпсона. Эти значения возмущались с помощью датчика случайных чисел: $q_{\delta i} = q_{0i} + \delta\xi_i$, где ξ_i — случайное число с нулевым математическим ожиданием и единичным среднеквадратичным значением. При этом дисперсия приближенных значений $q_{\delta i}$ равна δ^2.

Численное решение тестового интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$q_{\delta i} \equiv q_w(\delta, x) = \int\limits_{-16{,}0}^{-8{,}0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(s+12{,}0)}{2\sigma^2}\right) \exp\left[2(s+x) - \exp(s+x)\right] ds$$

позволяет найти соответствующее решение в виде $\psi_{\delta i}$. Зная точные значения решения ψ_{0i}, рассчитанные по (10), легко оценить среднеквадратичное отклонение искомого решения δ_ψ. В частности, погрешность δ_ψ между точными значениями ψ_{0i} и приближенными значениями $\psi_{\delta i}$ при $\sigma = 0{,}3$, $\delta = 0{,}020$ и $N = 128$ равна 0,048. При этом, естественно, учтена и исходная погрешность δ_0, оцененная для исходных значений q_{0i}.

Таким образом, тестовый расчет позволяет установить взаимосвязь между "коридорами" ошибок входного параметра $q_w(\delta, x_i)$ и соответствующих решений $\psi_\sigma(\delta_\psi, s_i)$ интегрального уравнения (8).

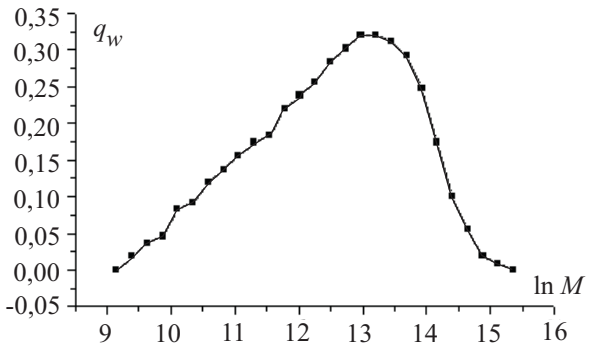

Рис. 1. Экспериментальная кривая ММР полиизопрена $q_w(\ln M)$

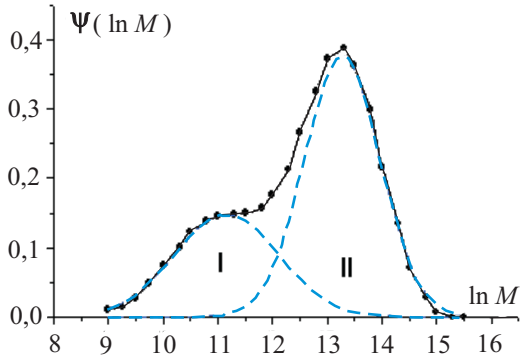

Рис. 2. Расчетная функция распределения полиизопрена $\psi(\ln M)$

5. Расчет функции распределения активных центров полимеризации изопрена. Предложенный метод был использован для решения обратной задачи интерпретации ММР для реакции полимеризации изопрена.

В качестве объектов исследования служили образцы полиизопрена при различных степенях конверсии (U, %), синтезированные в ЗАО "Каучук" (г. Стерлитамак). Полимеризация проводилась на каталитической системе $TiCl_4 - Al(i - C_4H_9)_3$ в изопентане при температуре 25° С. Концентрации реагентов составляли: для мономера [M]$\equiv C_M = 1{,}5\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, для катализатора $C_K = 10^{-3}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, для алюминийорганического соединения $C_{AOC} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, причем Al : Ti = 1,0 : 1,1 [15, 16].

Кривые ММР для образцов полиизопрена были получены методом гельпроникающей хроматографии на приборе ХЖ-1302, оснащенном четырьмя стирегелевыми колонками фирмы "Waters", с размерами $3,5 \cdot 10^2 - 10^6$ Å. Температура фракционирования составила 25° С. Методика учета приборного уширения гельхроматограмм полимерного образца ПИ приведена в [8]. Исходная нормированная экспериментальная кривая ММР исследуемого образца ПИ представлена на рис. 1.

Из численного решения интегрального уравнения $q_w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(s) \exp\left[2(s+x) - \exp(s+x)\right] ds$ была найдена $\psi(s)$ — бимодальная функция распределения АЦ (рис. 2).

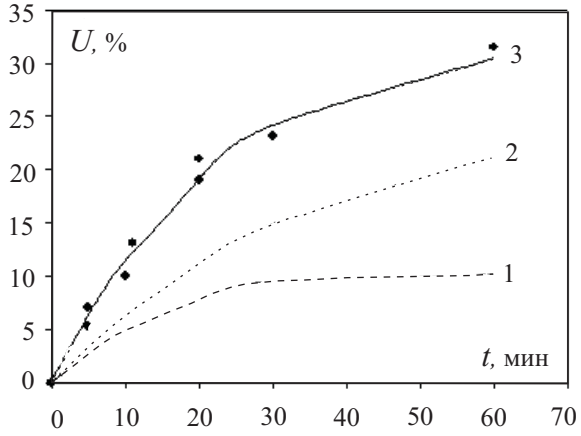

Рис. 3. Конверсионные кривые $U(t)$ для 1-го АЦ (кривая 1), для 2-го АЦ (кривая 2) и для всего образца ПИ (кривая 3, где указаны экспериментальные точки)

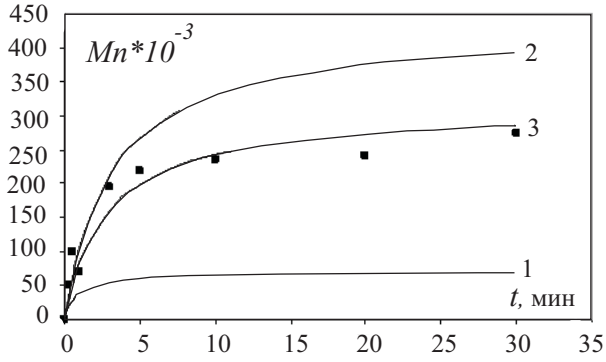

Рис. 4. Среднечисленные характеристики кривой ММР (M_n) для первого АЦ (кривая 1), для второго АЦ (кривая 2) и для всего образца ПИ (кривая 3, где указаны экспериментальные точки)

С помощью метода оптимизации Хука–Дживса [17] расчетная функция распределения $\psi(\ln M)$ была представлена в виде суперпозиции двух гауссовых кривых. Площади под каждой гауссовой кривой соответствуют массовым долям мономера, израсходованным на каждом типе АЦ ($S_1 = 0{,}34$ и $S_2 = 0{,}66$, так что $S_1 + S_2 = 1$). Молекулярные массы ($\ln M_1 = 11{,}2$ и $\ln M_2 = 13{,}3$), на которых наблюдаются максимумы кривой распределения $\psi(\ln M)$, представляют собой наиболее вероятные молекулярные характеристики каждого типа АЦ.

Таким образом, реакцию полимеризации изопрена на титансодержащих катализаторах можно представить в виде процесса, в котором сосуществуют два типа АЦ.

Кинетические характеристики процесса ионно-координационной полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4 - Al(i - C_4H_9)_3$ при $T = 25°$ C

Константы	1-ый АЦ	2-ой АЦ	Суммарная характеристика
k_p, $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	920	1350	1080
$k_{\text{М}}$, $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	0,9	0,2	0,6
$k_{\text{А}}$, $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right)$	5,0	5,0	5,0
k_d, $\left(\frac{1}{\text{мин}}\right)$	0,010	0,021	0,014

6. Расчет констант скоростей элементарных реакций ионно-координационной полимеризации. Анализ распределений активных центров полимеризации при различных степенях конверсии мономера позволяет рассчитать долю (рис. 3) и средние молекулярные характеристики (рис. 4) полимера, синтезированного на каждом типе АЦ. Полученных зависимостей достаточно для расчета кинетических параметров каждого типа АЦ.

Эти кинетические характеристики находятся путем минимизации следующего функционала [3]:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(U_{\text{эксп}}(t_i) - \left(1 - \exp\left(-k_p C_{a0} e^{-k_d t_i} t_i\right)\right)\right)^2, \tag{11}$$

где C_a — концентрация активных центров полимеризации, n — количество экспериментальных точек, $U_{\text{эксп}}(t_i)$ представлены на рис. 3.

Расчетные кинетические параметры — константы k_{pj}, k_{dj} и C_{aj} для каждого типа АЦ — представлены в таблице.

Значения констант k_{Mj} и k_{Aj} для рассматриваемого процесса определялись путем минимизации функционала

$$\sum_{i=1}^{n}\big(M_n\,\text{эксп},_j(t_i) - M_n\,\text{расч},_j(t_i)\big)^2. \tag{12}$$

Функционалы (11) и (12) подробно рассмотрены в [4]. Экспериментальные значения среднечисленной характеристики образцов ПИ приведены на рис. 4.

Кинетические константы скоростей реакций передачи цепи для каждого из двух типов АЦ образцов ПИ, синтезированных на титансодержащих каталитических системах, представлены в таблице.

Предложенная выше методика расчета кинетических характеристик носит общий характер и может быть использована для анализа полимеризационных процессов различной природы.

7. Выводы. Предложена методика численного решения обратной задачи нахождения функции распределения макромолекул различной длины в полимере из анализа экспериментальной кривой ММР. В качестве приложения рассмотрена важная практическая задача ионно-координационной полимеризации диенов. Выполнен анализ кинетической неоднородности активных центров титансодержащей каталитической системы в процессе полимеризации изопрена. Установлено существование в реактивной системе двух типов активных центров полимеризации. Рассчитаны константы скоростей реакций роста цепи (k_p), реакций передачи цепи на мономер ($k_{\text{М}}$), передачи цепи на АОС ($k_{\text{А}}$), реакции гибели центров полимеризации (k_d) и соответствующие концентрации (C_a) для каждого типа АЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
2. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
4. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Химия, 1978.
5. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
6. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
7. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
8. *Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М.* Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004.
9. *Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.* О распределении по активности ионно-координационных каталитических систем при полимеризации диенов // Докл. РАН. 1999. **365**, № 2. 221–224.
10. *Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов С.М., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.* О решении обратной задачи формирования молекулярно-массовых распределений при ионно-координационной полимеризации // Докл. РАН. 2002. **385**, № 3. 368–371.
11. *Усманов А.С., Исмаилов Р.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М.* Модельные функции в некорректно поставленной задаче формирования ММР // Башкирский химический журнал. 2005. **12**, № 2. 67–74.
12. *Усманов С.М.* Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров диэлектрической релаксации. М.: Наука, 1996.
13. *Usmanov S.M., Zaikov G.E.* Numerical methods of solving ill-posed problems of dielectric spectrometry. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2002.
14. *Усманов А.С., Спивак С.И., Насыров И.Ш., Усманов С.М.* Расчет функции распределения активных центров в процессе ионно-координационной полимеризации // Системы управления и информационные технологии. 2004. № 4(11). 34–38.
15. *Усманов Т.С., Саитова Ф.Ф., Ионова И.А., Глухов Е.А., Гареев А.Р., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Монаков Ю.Б.* Влияние модификации электронодонорами каталитических систем на основе $TiCl_4$ на кинетические параметры полимеризации, молекулярные характеристики полиизопрена и кинетическую неоднородность катализатора // Высокомолек. соед. Серия А. 2004. **46**, № 1. 110–115.
16. *Усманов А.С.* Модельные функции в обратных задачах молекулярно-массового распределения / Автореферат на соискание уч. ст. канд. ф.-м. наук. Уфа: БГУ, 2005.
17. *Банди Б.* Методы оптимизации. Вводный курс. М.: Радио и связь, 1980.

Поступила в редакцию
24.10.2006