

Ф. Р. Гайсин, А. С. Усманов, О. С. Садыкова,
С. М. Усманов, Т. Р. Дебердеев, Н. В. Улитин

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ключевые слова: обратная задача, метод регуляризации, молекулярно-массовое распределение, гель-хроматограмма, метилметакрилат, ферроцен.

В работе рассматривается обратная некорректная задача формирования молекулярно-массового распределения. Для образца ПММА, синтезированного при концентрации инициатора $[PB]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и присутствии $[FC]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре полимеризации 45°C рассчитываются функции распределения активных центров, устанавливается вклад реакций рекомбинации и диспропорционирования на характеристики конечного продукта

Key words: inverse problem, regularization method, molecular-mass distribution, gel-chromatogram, methyl-methacrylate, pherrocen.

In the work is considered inverse incorrect problem of molecular-mass distribution's forming. For sample of polymethylmethacrylate, synthesized at concentration of initiator $[PB] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mole/l and in $[FC]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mole/l presence at polymerization 45°C active centers distribution's functions are calculated, contribution of recombination and disproportion reactions in properties of the final product is determined.

В общем случае решение обратной задачи формирования молекулярного массового распределения (ММР) с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова сводится к численному решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода [1,2]:

$$q_w(M) = \int_0^\infty \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса; λ – статистический параметр полимеризации Френкеля, $K(\lambda, M)$ – нормированная функция, отражающая конкретную схему полимеризационного процесса полимеризации; $q_w(x)$ – экспериментальная гель-хроматограмма изучаемого полимерного продукта; $\varphi(\lambda)$ – искомая расчетная функция распределения центров полимеризации.

Для различных схем полимеризации параметр λ отличается только набором скоростей реакции обрыва:

$$\lambda = \frac{\sum V_{oi}}{m_0 V_p}, \quad (2)$$

где $\sum V_{oi}$ – суммарная скорость реакций обрыва цепи; V_p – скорость реакции роста цепи; m_0 – молекулярная масса мономера.

Изучению процесса протекания радикальной полимеризации посвящено множество работ [3,4]. В случае радикальной полимеризации гибель активных центров протекает по бимолекулярному механизму, т.е. с участием стадий реакции диспропорционирования и реакции рекомбинации. При радикальной полимеризации ММА реакцией передачи цепи на мономер пренебрегаем, поскольку константа скорости передачи цепи очень незначительна (порядка 10^{-5}). Следовательно, вклад реакции передачи цепи через мономер для ММА сравнительно меньше даже чем

для стирола и будет находиться в пределах погрешности расчета.

Если рассматривать частный случай – только одну реакцию рекомбинации полимерных радикалов, то не трудно получить, что ядро уравнения (1) описывается выражением [2,5]:

$$K(\lambda, M) = \lambda^3 M^2 \exp(-\lambda M) \quad (3)$$

Если одновременно действуют несколько механизмов обрыва цепи, то образовавшийся в ходе радикальной полимеризации макромолекул следует разбить на две группы:

1) полимерные цепи, возникшие в результате любого обрыва цепи (кроме реакции рекомбинации). Пусть доля этих макромолекул в полимере составляет – p ;

2) полимерные цепи, возникшие в результате реакции рекомбинации, с долей $(1-p)$, соответственно.

Тогда ядро интегрального уравнения (1) при анализе продуктов радикальной полимеризации описывается нормированной функцией распределения Шульца-Флори [1,5,6]:

$$K(\lambda, M) = \frac{p}{2-p} \lambda^2 M \exp(-\lambda M) + \frac{1-p}{2-p} \lambda^3 M^2 \exp(-\lambda M) \quad (4)$$

Поскольку на практике экспериментальная гель-хроматограмма изучаемого полимера задается в координатах $q_w = q_w(\ln M)$, целесообразно обратную задачу формирования ММР представить виде новых переменных: $x = \ln(M)$ и $s = \ln(\lambda)$ [1]:

$$q_w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(s) K(s, x) ds, \quad (5)$$

где ядро Шульца-Флори имеет вид:

$$K(p, s, x) = \frac{p}{2-p} \exp[2(s+x) - \exp(s+x)] + \frac{1-p}{2-p} \exp[3(s+x) - \exp(s+x)], \quad (6)$$

где $\psi(s)$ – искомая функция распределения центров полимеризации, причем $\psi(s) = \lambda\phi(\lambda)$.

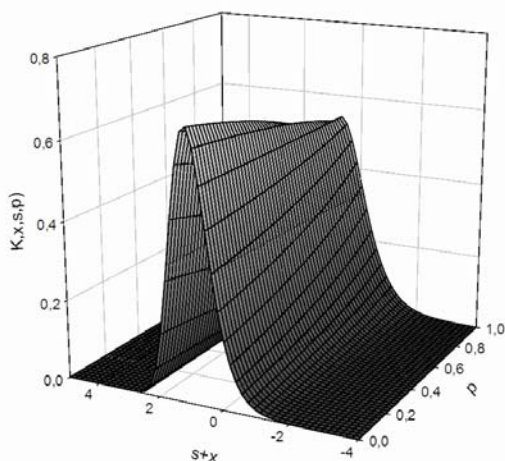


Рис. 1 – Кривые распределения Шульца-Флори (6) при различных значениях параметра p

Подробная методика численного решения обратной задачи формирования ММР (5) с помощью алгоритмов метода регуляризации Тихонова приведена в работах [1, 5]. Расчеты функции $\psi(s)$ проводились с использованием программного обеспечения, описанного в [7, 8].

Оценка параметра p в ходе радикальной полимеризации является достаточно сложной задачей, поскольку оба механизма обрыва цепи (реакции диспропорционирования и рекомбинации) кинетически неразличимы [9]. Реакции диспропорционирования и рекомбинации различаются лишь величиной энергии активации.

Установление вкладов кинетически неразличимых реакций обрыва возможно по данным специально поставленного эксперимента (метода аналитической оценки числа меченых концевых групп или расчета двойных связей в полимеризате, поскольку при реакции диспропорционирования двойная связь возникает в конце одной из двух реагирующих макромолекул) [9].

Математическая обработка гелевых хроматограмм продуктов радикальной полимеризации с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [1,5] также позволяет определить вклад этих двух механизмов обрыва цепи, в частности, рассчитать величину параметр p .

На рис. 2 представлена нормированная гелевая хроматограмма полимерного продукта, полученного в ходе радикальной полимеризации ММА [8].

Таблица 1 - Характеристики гелевых хроматограмм образцов ПММА ($[ФЦ]=0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ПБ]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и при различных температурах полимеризации)

Параметры	Температура полимеризации, °C		
	35	45	65
M_n	662339,5	230937,5	192925,0
M_w	2215092,4	746193,5	592436,8
$u=M_w/M_n$	3,34	3,23	3,07
x_{max}	14,41	12,92	12,67
$q_w max$	0,35	0,35	0,36

Характеристики образцов ПММА, синтезированных при различных температурах полимеризации ($T_{пол}$), представлены в табл.1. Экспериментальные гелевые хроматограммы образцов ПММА получены на начальных степенях превращения мономера в полимер (до 5%) [10].

По формулам (7), (8) и (9) рассчитали среднечисленное (M_n) и среднемассовое (M_w) характеристики гелевых хроматограмм ПММА, а так же полидисперсность (u).

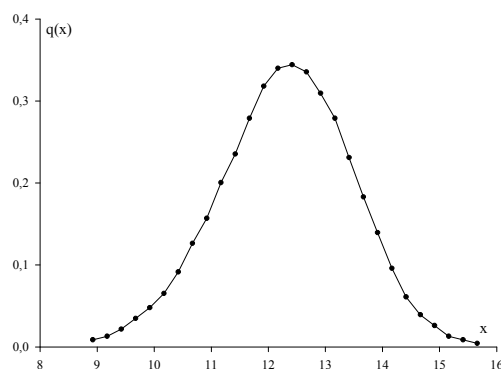


Рис. 2 – Нормированная гелевая хроматограмма образца ПММА, синтезированного при концентрации инициатора $[ПБ]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и присутствии $[ФЦ]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре полимеризации 45 °C

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N M_i \times q_n(M_0)}{\sum_{i=1}^N q_n(M_i)}, \quad (7)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N M_i^2 \times q_n(M_i)}{\sum_{i=1}^N M_i \times q_n(M_0)}, \quad (8)$$

$$u = \frac{M_w}{M_n} \quad (9)$$

Первоначальный анализ экспериментальной гелевой хроматограммы кривой $q_w(x)$ ПММА начали с описания непосредственно при помощи функции распределения Шульца-Флори (6). Если Функция (6) в пределах погрешности эксперимента описывает гелевую хроматограмму изучаемого ПММА, то численное решение обратной задачи формирования ММР не требуется. Тогда $\psi(s_0) = \delta(s_0 - s)$ –

дельта функция параметра s и $q_{w \text{ эксп.}}(x) \approx K(x, s) \approx K(p, x)$, значение $(1-p)$ – доля реакции рекомбинации непосредственно оценивается из кривой $q_{w \text{ эксп.}}(x)$ по известной методике, предложенной в [10].

Наши расчеты, проведенные методом оптимизации Хука-Дживса [11] показали, что математическое описание экспериментальных геле-хроматограмм образцов ПММА с помощью функции распределения Шульца-Флори (6) не представляется возможным.

Поскольку экспериментальная кривая $q_{w \text{ эксп.}}(x)$ ПММА, представленная на рис. 2, не описывается функцией распределения Шульца-Флори (8), предполагается существование в этом образце некоторого распределения центров полимеризации $\psi(s)$.

Далее для каждой экспериментальной геле-хроматограммы ПММА с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова произведем численное решение интегрального уравнения вида:

$$q_{w \text{ эксп.}}(x) = \int_{-16,0}^{-8,0} \psi(s) \times K(p, s, x) ds,$$

где $K(p, s, x)$ – ядро Шульца-Флори (6) при различных значения параметра p , причем $0 \leq p \leq 1$. Пределы интегрирования определены из условия: в областях $s < -16$ и $s > -8$ функция распределения $\psi(s) = 0$.

Как видно из рис. 3 все эти расчетные зависимости $\psi(s)$ изучаемого образца ПММА одномодальны. По большому счету это ожидаемый результат, так как радикальная полимеризация, в принципе, характеризуется лишь одним типом активных центров полимеризации.

Как показали расчеты с помощью метода оптимизации Хука-Дживса [11], у всех исследованных образцов ПММА соответствующие $\psi(s)$ представляют собой гауссовы функции распределения. Значения параметра ширины (σ) и s_0 , при которой наблюдается максимум расчетной нормальной функции $\psi(s)$, представлены в табл.1.

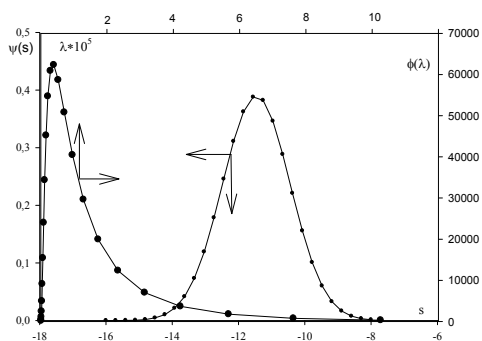


Рис. 3 – Расчетная зависимость функции распределения активных центров полимеризации $\psi(s)$ и для $\phi(\lambda)$ ПММА

Информация о том, что расчетные функции распределения активных центров радикальной полимеризации представляют собой гауссовы кривые $\psi_r(s)$ намного упрощают дальнейший анализ экспериментальных геле-хроматограмм. Дальнейшие расчеты показали, что зависимость $q_w(x)$, полученная путем интегрирования, а именно

$$q_w(x) = \int_{-16,0}^{-8,0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(s-s_0)^2}{2\sigma^2}\right] \times \left[\frac{p}{2-p} \exp[2(s+x) - \exp(s+x)] + \frac{1-p}{2-p} \exp[3(s+x) - \exp(s+x)] \right] ds, \quad (10)$$

представляет собой распределение Шульца-Флори только при условии $\sigma < 0,3$.

Для того чтобы установить значение параметра реакции рекомбинации $(1-p)$ для каждой экспериментальной геле-хроматограммы ПММА с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова произведем численное решение интегрального уравнения вида:

$$q_{w \text{ эксп.}}(x) = \int_{-16,0}^{-8,0} \psi(s) \times K(p, s, x) ds,$$

где $K(p, s, x)$ – ядро Шульца-Флори (8) при различных значения параметра p , причем $0 \leq p \leq 1$. Поскольку искомое решение представляют собой гауссовы кривые, то с помощью метода Хука-Дживса [11] для каждой нормальной кривой находим соответствующие значения σ и s_0 . Тогда легко получить зависимости среднемассовой (M_w) и среднечисленной (M_n) молекулярных масс от величины параметра p , т.е.

$$M_w(p) = \int_{-16,0}^{-8,0} e^x \psi(\sigma, s_0, s) \times K(p, s, x) dx, \quad (11)$$

$$M_n = \frac{\int_{-16,0}^{-8,0} \psi(\sigma, s_0, s) \times K(p, s, x) dx}{\int_{-16,0}^{-8,0} e^{-x} \times \psi(\sigma, s_0, s) \times K(p, s, x) dx}. \quad (12)$$

В частности расчетные зависимости $M_n = \phi(p)$ образца ПММА, синтезированного при концентрациях инициатора [ПБ] = $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ферроцена [ФЦ] = $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и при температуре полимеризации 45 °С представлена на рис.4. Для этого образца ПММА значение среднечисленной молекулярной массы, рассчитанной по экспериментальной геле-хроматограмме равно 11118,3. Тогда по зависимости $M_n = \phi(p)$ находим для экспериментального значения M_n соответствующую величину параметра p равную 0,24 (рис.4).

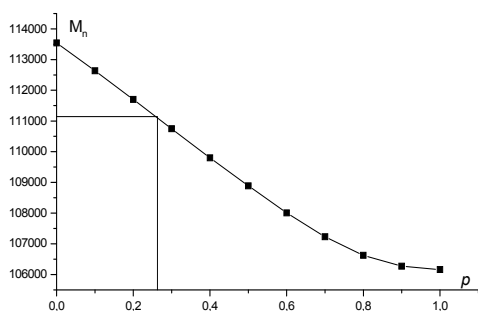


Рис. 4 – Зависимость среднечисленной характеристики ПММА от параметра p

Значения параметра p , рассчитанные по зависимостям $M_w = \varphi(p)$ и $M_n = \varphi(p)$ согласуются между собой в пределах погрешности эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-01-97020-р_поволжье_а.

Литература

1. Т.С. Усманов, С.И. Спивак, С.М. Усманов, Обратные задачи формирования ММР. Химия, Москва, 2004. 252 с.
2. С.Я. Френкель Введение в статистическую теорию полимеризации. Наука, Москва, 1965, 268 с.
3. Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р. Набиев, Изучение влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полистирола, получаемого псевдоживой радикальной полимеризацией // Вестник Казанского технологического университета, 2012, №22, С. 80-84.
4. Н.В. Улитин, Д.Ш. Калинина, В.А. Сидельникова, Т.Р. Дебердеев, Кинетическая модель процесса радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов // Вестник Казанского технологического университета, 2012, №21, С. 67-70.
5. Т.С. Усманов, И.К. Гатауллин, С.М. Усманов, С.И. Спивак, Ю.Б. Монаков., Докл. РАН, 2002, Т. 385, №3, С. 368-371.
6. С.Е. Бреслер, Б.Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул. Наука, Москва, 1965. 509 с.
7. А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола, Численные методы решения некорректных задач, Наука, Москва, 1990. 232 с.
8. S.M. Usmanov, G.E. Zaikov, Numerical Methods of Solving Ill-Posed Problems of Dielectric Spectrometry. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2002. 156 p.
9. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопан, Кинетика полимеризационных процессов. Химия, Москва, 1978. 268 с.
10. Ю.И. Пузин, Р.Х. Юмагулова, В.А. Крайкин, И.А. ИONOва, Ю.А. Прочухан ВМС, 2000, Т. 42, №4, С. 691-695.
11. Б. Банди, Методы оптимизации. Вводный курс. Радио и связь, Москва, 1980. 128 с.

© **Ф. Р. Гайсин** - к.ф.м.н., доц. каф. математического моделирования и информационных систем, Бирский филиал БашГУ, gaisinfamil@rambler.ru; **А. С. Усманов** - к.ф.м.н., доц., зав. каф. математического моделирования и информационных систем, Бирский филиал БашГУ, aid_usm@mail.ru; **О. С. Садыкова** - асс. каф. математического анализа и прикладной математики, Бирский филиал БашГУ, OSSA.birsk@google.com; **С. М. Усманов** - д.ф.м.н, проф., дир. Бирского филиала БашГУ, usm@birsk.ru; **Т. Р. Дебердеев** - д.т.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТТУ, deberdeev@mail.ru; **Н. В. Улитин** - д.х.н., проф. той же кафедры, n.v.ulitin@mail.ru.