

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи

БОНДАРЕНКО ВЕРА ПАВЛОВНА

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ
ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА В РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент К.А. Терещенко

Казань-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	11
1.1 Этапы развития химической кинетики и кинетического моделирования.....	13
1.2 Подходы к кинетическому моделированию.....	32
1.3 Кинетические модели радикальной полимеризации.....	43
1.4. Кинетические модели и механизмы отверждения акрилового клея с участием металлоорганических соединений.....	62
ГЛАВА 2 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНО- КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА.....	74
2.1 Обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования.....	75
2.2 Установление значимости отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально- координационной полимеризации метилметакрилата на основе сравнения скоростей отдельных реакций.....	111
2.3 Оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально- координационной полимеризации метилметакрилата.....	135
ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИ- ЛАТНОГО МАКРОИНИЦИАТОРА.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Радикально-координационная полимеризация протекает, когда в процесс свободнорадикальной полимеризации добавляется катализатор ионно-координационной полимеризации – металлоцен. Ю.Б. Монаков, С.В. Колесов, Н.Н. Сигаева и их ученики экспериментально показали, что образующиеся в этом процессе высокомолекулярные аддукты «металлоцен + радикально растущая цепь» демонстрируют постоянную активность, способность продолжать рост цепи даже в отсутствие инициатора. Такая способность называется макроиницирующей, а полимер, который ей обладает, называется макроинициатором¹.

Применение макроинициаторов позволяет усовершенствовать синтез полимеров, традиционно получаемых свободнорадикальной полимеризацией. Одним из них является полиметилметакрилат. Он применяется как оргстекло, а также получается при отверждении акрилового клея. Макроинициатор за счет своей высокой молекулярной массы и безобрывного роста цепи на нем должен придавать клею повышенную вязкость, а получаемому полиметилметакрилату высокую молекулярную массу и модуль упругости. В результате замена низкомолекулярного инициатора отверждения клея на высокомолекулярный макроинициатор должна снизить ползучесть клеевого соединения и скорость вытекания клея из него.

Разработка оптимальной рецептуры акрилового клея, отверждаемого путем радикально-координационной полимеризации, невозможна без понимания кинетических закономерностей этого процесса и их первопричины – а именно, механизма каталитического действия металлоценов. Обоснование данного механизма в рамках кинетического моделирования и его анализ, позволяющий в

¹ Макроинициаторы – это полимеры, цепи которых имеют функциональные группы, способные инициировать полимеризацию. Цепи макроинициатора после инициирования остаются в составе полученного полимера.

том числе проверить возможность редукции (сокращения) этого механизма, является актуальной научной задачей.

Объектом исследования стала радикально-координационная полимеризация метилметакрилата, которая может использоваться как процесс отверждения акрилового клея. Предмет исследования – механизм каталитического действия титаноцендихлорида в данном процессе.

С фундаментальной точки зрения выбор объекта исследования объясняется тем, что ранее моделировалась кинетика радикально-координационной полимеризации с участием металлоцена только одного типа – ферроцена, и поэтому в понимании кинетики радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов других типов существует пробел. С практической точки зрения выбор объекта исследования объясняется тем, что любая добавка (в том числе добавка металлоценов) в процесс синтеза прозрачного полимера может ухудшить его оптические свойства, а среди всех областей применения полиметилметакрилата оптические свойства наименее важны для акрилового клея.

Цель работы – обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие **задачи**:

1. обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с помощью кинетической модели;

2. проведение кинетического анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, выделение наиболее значимых реакций этого механизма и его редукция на основе кинетического анализа;

3. оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, редукция параметров

кинетической модели до минимально необходимых для описания экспериментальных данных;

4. установление кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

Методология и методы исследования

Кинетическая модель радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида построена на основе предполагаемого механизма, который предложен А.К. Фризен по результатам квантово-химических расчетов в программе Priroda 06 методом PBE/3z и в программе Gaussian'09 методом TPSS/TPSS/TZVP. Запись уравнений кинетической модели проводилась с соблюдением постулатов химической кинетики: закона действующих масс и принципа независимости протекания реакций. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавались по уравнению Аррениуса. Исходная система уравнений кинетической модели записывалась для высокомолекулярных компонентов реакционной системы без ограничений по их степени полимеризации и поэтому была бесконечной. Бесконечная система уравнений кинетической модели преобразовывалась к конечной при помощи метода производящих функций.

Параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций найдены в результате решения обратной кинетической задачи. Решение проводилось методом Хука-Дживса – методом прямого поиска локального минимума функционала расхождения между расчетными и экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных для решения обратной кинетической задачи использовались временные зависимости конверсии метилметакрилата и конверсионные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата. Конверсия метилметакрилата определялась дилатометрически, молекулярные массы полиметилметаркилата – методом гель-проникающей хроматографии. Эти экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии

Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и опубликованы в открытых источниках.

Точность кинетической модели оценивалась метрикой MAPE (mean absolute percentage error) – средней абсолютной ошибкой описания экспериментальных данных в процентах. Погрешности определения параметров температурных зависимостей констант скоростей (их интервалы неопределенности) оценены через предельное значение MAPE, которое было оценено на основе данных из открытых источников.

Значимость отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида для всей кинетики радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в целом оценена через ширину интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей температурных зависимостей их констант скоростей (чем уже интервал, тем сильнее изменение этой константы скорости влияет на MAPE, тем значимее реакция). В рамках этой оценки каждая реакция была отнесена к одной из категорий: абсолютно незначимая реакция, нелимитирующая реакция, слабозначимая реакция, значимая реакция.

Значимость отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида с точки зрения их влияния на концентрации радикально растущих цепей и производных титаноцендихлорида оценили прямым сравнением скоростей реакций между собой. В рамках этой оценки установлено, концентрации каких промежуточных соединений подчиняются квазистационарному или квазиравновесному приближению и на каких масштабах времени процесса эти приближения работают.

Неединственность решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата доказывалась в результате анализа алгебраических формул, позволяющих в явном виде приближенно рассчитывать концентрации радикально растущих цепей и производных титаноцендихлорида. Эти формулы получены аналитическим решением кинетической модели с учетом упрощения ее уравнений за счет установленных квазистационарных или

квазиравновесных приближений. Адекватность выведенных приближенных формул и допустимость применения приближений для преобразования уравнений кинетической модели подтверждалась вычислением коэффициентов детерминации между результатами расчета по приближенным формулам и по уравнениям исходной кинетической модели.

Научная новизна

Кинетически обоснован механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, то есть показано, что кинетическая модель, построенная на основе этого механизма, описывает экспериментальные данные о кинетике радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в пределах экспериментальной погрешности. Показано, что в этом механизме всего 3 кинетически значимых пути превращения титаноцендихлорида: каталитический цикл, в ходе которого распадается инициатор; образование неактивного комплекса титаноцендихлорида с метилметакрилатом; отщепление атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью с последующим образованием координационных активных центров.

Установлено, что в результате каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата при температуре 333 К и начальных концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида 1 ммоль/л большинство радикально растущих цепей образуются не в результате самопроизвольного распада пероксида бензоила, а в результате его взаимодействия с титаноцендихлоридом со скоростью порядка 10^{-7} моль/(л·с); почти все радикально растущие цепи отщепляют атом хлора от титаноцендихлорида, превращаясь в спящие цепи также со скоростью порядка 10^{-7} моль/(л·с) (прямое присоединение радикально растущей цепи к титаноцендихлориду до отщепления от него атома хлора не идет). Однако при этом из-за низкой концентрации титаноцендихлорида характеристическое время обрыва цепи мало и режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи, позволяющий контролировать молекулярную массу полимера, полноценно не реализуется.

Установлено, что скорость радикально-координационной полимеризации метилметакрилата определяется не значениями констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида, а их алгебраическими комбинациями – приближенными нелинейными параметрическими функциями.

Установлено, что макроиницирующая способность полиметилметакрилата, полученного радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, возрастает с увеличением концентрации координационных активных центров. Увеличение их концентрации наблюдается при росте температуры синтеза полиметилметакрилата от 313 до 353 К и отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила от 0.1 до 10 (при начальной концентрации пероксида бензоила 1 ммоль/л).

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации:

1. формируют теоретические представления о механизме и кинетике каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата;
2. развивают методы решения обратной кинетической задачи и кинетического анализа сложных химических превращений;
3. позволяют подобрать условия синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающие максимальное содержание в нем координационных активных центров, и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Кинетически обоснованный механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата; выводы о наиболее значимых реакциях этого механизма, сформулированные по результатам кинетического моделирования.
2. Кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, включающие

временные зависимости концентраций радикально растущих цепей и производных титаноцендихлорида, скорости реакций с их участием, установленные факты возникновения состояний квазистационарности и квазиравновесия их концентраций и временные диапазоны существования этих состояний.

3. Методология идентификации приближенных нелинейных параметрических функций кинетической модели; методология проверки их адекватности; вид приближенных нелинейных параметрических функций, значения которых определяют скорость радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида.

4. Кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, включающие анализ влияния условий синтеза макроинициатора и условий полимеризации на концентрации производных титаноцендихлорида в составе макроинициатора и скорость полимеризации.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с результатами экспериментальных кинетических исследований и результатами квантово-химического моделирования, опубликованными в открытых источниках.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

Соответствие специальности

Цели, задачи, объект исследования, новизна и результаты диссертации соответствуют пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. В частности, задача 1 диссертации соответствует п. 6 паспорта в части «математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов» и п. 2 паспорта в части «установление механизма действия катализаторов». Задачи 2 и 4 диссертации соответствуют п. 2 паспорта в части «изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений». Выбранный объект исследования

– радикально-координационная полимеризация метилметакрилата, которая протекает, когда в известный процесс свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата добавляется существующий катализатор координационной полимеризации (титаноцендихлорид) соответствует п. 3 паспорта в части «усовершенствование существующих катализаторов для ускорения известных реакций».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2022), XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023), XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), IX Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение–2024)» (Казань, 2024).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 5 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 182 страницах, содержит 25 рисунков и 10 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 217 наименований.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Задача обоснования механизма каталитического действия какого-либо соединения в химическом процессе является частным случаем задачи обоснования механизма химического процесса. Зная механизм химического процесса, можно по законам химической кинетики, таким как закон действующих масс или закон действующих поверхностей, построить кинетическую модель и получить с ее помощью кинетические кривые. В то же время, отталкиваясь лишь от экспериментальных кинетических кривых, можно вычислить порядки реакций по реагентам, которые позволяют выдвинуть гипотезу о механизме. Таким образом, можно сказать, что между механизмом химического процесса и кинетической моделью химического процесса существует тесная связь.

Обоснование механизма химического процесса важно с точки зрения понимания химического процесса в целом. Базирование кинетической модели на конкретном механизме химического процесса и на законах химической кинетики позволяет построить такую модель, которая опирается только на устоявшиеся в современной науке положения без дополнительных предположений. Далее в тексте диссертации такой подход называется *ab initio* подходом в химической кинетики по аналогии с *ab initio* подходом в квантовой химии. Противоположная *ab initio* подходу ситуация – построение эмпирических моделей, не учитывающих механизм химического процесса. За счет подбора кинетических параметров постдиктивная способность (способность объяснить уже имеющиеся экспериментальные данные) эмпирической кинетической модели может быть даже выше, чем постдиктивная способность кинетической модели, построенной с помощью *ab initio* подхода. Ведь в последнем случае устоявшиеся в химии положения (необходимость выполнения законов сохранения, необходимость выдвижения гипотезы о механизме химического процесса, который определит вид математических уравнений кинетической модели) выступают как бы «ограничителем» в объяснении

экспериментальных данных. Но диалектическим образом наличие этого «ограничителя» благотворно влияет на предиктивную способность кинетических моделей (способности осуществить прогноз), так как гарантирует отсутствие откровенно физически и химически необоснованных результатов при вычислительном эксперименте – экстраполяции или интерполяции данных в результате расчетов по кинетической модели. Таким образом, применение *ab initio* подхода при построении кинетической модели имеет практическую значимость, поскольку результаты вычислительных экспериментов формируют теоретический фундамент для разработки новых и усовершенствования существующих химических процессов.

В главе 1 рассмотрены следующие вопросы:

1. положения современной химической кинетики и представления о механизме действия катализаторов в хронологическом порядке возникновения этих положений и представлений;
2. методы моделирования кинетики полимеризации, являющиеся наиболее актуальными за последние 10 лет;
3. механизмы каталитического действия металлоорганических соединений на процесс отверждения акриловых клеев, экспериментально установленные кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов и перспективы применения металлоценов в качестве активаторов акриловых клеев.

На основе проведенного обзора в завершении главы 1 сформулированы особенности, которые необходимо учесть для реализации *ab initio* подхода при построении кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида и обосновании механизма каталитического действия титаноцендихлорида в рамках кинетического моделирования.

Более подробно нижеследующий исторический экскурс представлен в монографии [1]. Первый этап развития химической кинетики, связанный с открытием множества каталитических реакций, описан в обзоре [2].

1.1 Этапы развития химической кинетики и кинетического моделирования

В 1810-х и 1820-х гг. И.В. Доберейнер (J.W. Döbereiner) и Г. Дэви (H. Davy) открывают явление катализа – явление резкого изменения скорости реакции при добавлении в реакционную систему соединений, названных катализаторами. Стоит отметить, однако, что есть примеры более ранних исследований каталитических реакций без детального осознания сути этого явления, например, работы В. Кордуса (V. Cordus, 1552 г.), А.А. Пармантье (A.A. Parmentier, 1781 г.) [2]. Г. Дэви одним из первых описывает каталитические свойства металлов, он впервые показывает, что химическая реакция между двумя газообразными реагентами может происходить на поверхности металла без химического изменения металла [3]. И.В. Доберейнер воспроизводит эксперименты Г. Дэви и объясняет этот эффект активностью металлов, а не активностью реагентов, он описывает это так: «Кроме того, субоксид платины не претерпевает никаких изменений во время этого превращения спирта и может быть немедленно использован снова для подкисления свежих, возможно, неограниченных количеств спирта... это обстоятельство позволяет использовать его для крупномасштабного получения уксусной кислоты» [4]. У. Генри (W. Henry) впервые описывает деактивацию катализаторов, он обнаруживает, что сероводород и сероуглерод препятствуют горению водорода под действием платины [5, 6].

В 1835 г. Й.Я. Берцелиус (J.J. Berzelius) вводит в химию термин «катализ». Берцелиус описывает катализ как свойство оказывать на другие тела действие, которое сильно отличается от химического сродства, посредством которого катализаторы производят разложение в телах и образуют новые соединения, в состав которых они не входят [1]. С открытием катализа приходит понимание, что химические реакции развиваются во времени. Категория «время» входит в химию, что формирует предпосылку для возникновения химической кинетики.

В 1840-ые-1850-ые гг. К.Ф. Шёнбайн (C.F. Schönbein) впервые выдвигает предположение, что химическая реакция представляет собой сумму

последовательных процессов (то есть фактически рождает концепцию механизма химического процесса) [1].

В 1850-х выходят первые статьи по химической кинетике. Их авторы Л.Ф. Вильгельми (L.F. Wilhelmy) и А.У. Уильямсон (A.W. Williamson) исследуют жидкофазные каталитические реакции. Л.Ф. Вильгельми при изучении действия кислот на тростниковый сахар впервые (1850 г) записывает уравнение для скорости химической реакции [7]:

$$-\frac{dZ}{dT} = MZS,$$

где Z – концентрация сахара, T – время, M – коэффициент известный в настоящее время как константа скорости химической реакции, S – концентрация кислоты. Таким образом, Л.Ф. Вильгельми впервые показывает, что скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов. А.У. Уильямсон вводит понятие «химическая динамика» для описания нестационарного режима химического процесса [8].

В 1864 г. К.М. Гульдберг (C.M. Guldberg) и П. Вааге (P. Waage) вводят первую формулировку закона действующих масс для описания химического равновесия [9]:

$$kpq = k'p'q',$$

где p и q – действующие массы реагентов, p' и q' – действующие массы продуктов, k и k' – коэффициенты сродства.

В 1879 г. также для описания процесса установления химического равновесия вводится современная форма закона действующих масс, согласно которой химическое равновесие достигается благодаря выравниванию значений скорости прямой (r^+) и обратной (r^-) реакции

$$\begin{aligned} r^+ &= k^+ [A]^\alpha [B]^\beta, \\ r^- &= k^- [S]^\delta [T]^\gamma, \end{aligned}$$

где k^+ и k^- – константы скоростей прямой и обратной реакций, $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагентов, $[S]$ и $[T]$ – концентрации продуктов [1].

В 1880-х гг. благодаря трудам Я.Х. Вант-Гоффа (J.H. van't Hoff) [10] и С.А. Аррениуса (S.A. Arrhenius) формируются основные положения современной химической кинетики. Вводятся понятия «порядок реакции» и «энергия активации». Анализируется влияние температуры на скорость химической реакции. Я.Х. Вант-Гоффом вводится «естественная классификация» элементарных реакций² – реакции классифицируются согласно их молекулярности [10]. То есть происходит развитие идеи о механизме химического процесса. Но общепринятым еще является представление о том, что химический процесс – процесс одностадийный. Кризис «естественной классификации» реакций как научной парадигмы наступает почти сразу. Я.Х. Вант-Гофф признает, что кинетика химических процессов подчиняется его «естественной классификации» лишь в редких случаях и что причинами тому являются влияние среды, неоднородность, неизотермичность процесса и вторичные реакции [1]. Необходимость интерпретации кинетики химического процесса с точки зрения его детального механизма назревает полностью. В 1901 г. Я.Х. Вант-Гофф удостоивается первой Нобелевской премии по химии «в знак признания его выдающихся заслуг в открытии законов химической динамики и осмотического давления в растворах»³. В 1903 г. С.А. Аррениус удостоивается Нобелевской премии по химии «в знак признания исключительных заслуг, которые он оказал развитию химии своей электролитической теорией диссоциации».

Ранние объяснения явления катализа приписывают ему физическую природу (катализатор физически воздействует на ход реакции, превращение осуществляется по законам стехиометрии) [2]. В 1880-х и 1890-х гг. В.Ф. Оствальд (W.F. Ostwald) изучает само явление катализа, демонстрируя, что оно имеет кинетическую природу (до этого каталитические реакции фактически изучались как некаталитические). В 1887 г. В.Ф. Оствальд формулирует принцип независимости протекания реакций. В современной трактовке он звучит так: если

² Далее в диссертации элементарные реакции называются просто реакциями.

³ Все формулировки, касающиеся Нобелевских премий взяты с официального сайта премии: All Nobel Prizes in Chemistry. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2024. Wed. 14 Aug 2024.
<<https://www.nobelprize.org/prizes/lists/all-nobel-prizes-in-chemistry>>

в системе протекает несколько реакций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату химической кинетики (закону действующих масс) [11]. Фактически этот принцип снял кризис «естественной классификации» реакций: «естественной классификации» подчиняется кинетика не всего химического процесса целиком, а функциональные зависимости скоростей его отдельных реакций. В 1909 г. В.Ф. Оствальд удостоивается Нобелевской премии по химии «в знак признания его работы по катализу и за его исследования фундаментальных принципов, управляющих химическими равновесиями и скоростью реакции».

После снятия «завесы тайны» с механизма каталитического действия, каталитические процессы начинают более активно внедряться в промышленность. Это является отличным примером, того, что не имеющее, казалось бы, практической значимости понимание явления служит первым шагом к практически значимому управлению этим явлением. На поприще внедрения катализа в промышленность стоит выделить работы П. Сабатье (P. Sabatier). Исследованные им каталитические процессы, такие как, например, каталитическое гидрирование, сейчас применяются в нефтехимической промышленности [2]. П. Сабатье формулирует химическую теорию катализа, предполагающую реакции образования нестабильных химических соединений в качестве промежуточных стадий, которые определяют направление и скорость химического процесса [2]. В 1912 г. П. Сабатье удостоивается Нобелевской премии по химии «за метод гидрирования органических соединений в присутствии тонко измельченных металлов, благодаря которому в последние годы значительно продвинулся прогресс органической химии»

В 1878 г. В.Ф. Кюне (W.F. Kühne) предлагает использовать термин фермент для названия биологических катализаторов [2]. Из предыдущих исследований ферментативного катализа следует отметить работы К.С. Кирхгофа (K.S. Kirchhoff) [12], А. Пайена (A. Payen) и Ж.-Ф. Перзо (J.-F. Persoz) [13] по исследованию превращения крахмала в камедь под действием амилазы.

В 1902 г. Р. Вегшайдер (R. Wegscheider) формулирует свой парадокс, согласно которому, если равновесие между различными веществами устанавливается по нескольким реакциям, то, руководствуясь кинетическими законами и не вводя никаких дополнительных ограничений, можно показать, что равновесные концентрации веществ зависят от их начальных концентраций, что противоречит термодинамическому смыслу химического равновесия [14]. Руководствуясь логикой Р. Вегшайдера, можно также показать, что катализатор может сдвигать положение равновесия, что, как известно, является ложным утверждением. Р. Вегшайдер показывает, что условием возникновения этого парадокса является возникновение циклов обратимых реакций в механизме процесса [14]. Он показывает, что, чтобы избежать этого парадокса, произведение констант равновесия всех реакций замкнутого цикла должно быть равно 1. Это утверждение порождает еще один парадокс – фактически значения одних констант скоростей реакций накладывают ограничения на значения других констант скоростей реакций. Парадокса Р. Вегшайдера можно избежать только в одном случае – если в химической кинетике выполняется принцип детального равновесия, введенный Л.Э. Больцманом (L.E. Boltzmann). Таким образом, Р. Вегшайдер вводит в химическую кинетику принцип детального равновесия (известный также как принцип микрообратимости), согласно которому, если в химическом процессе устанавливается химическое равновесие, то скорости прямой и обратной реакций должны быть равны для каждой из элементарных стадий. В 1931 г. Л. Онсагер (L. Onsager), вдохновленный статьей Р. Вегшайдера, пишет статью о соотношениях взаимности, согласно которым матрица кинетических коэффициентов, связывающая термодинамические потоки и термодинамические силы, должна быть симметрична [1]. В 1968 г. Л. Онсагер удостоивается Нобелевской премии по химии «за открытие носящих его имя взаимных соотношений, которые являются фундаментальными для термодинамики необратимых процессов».

В 1916 г. И. Ленгмюр (I. Langmuir), исследуя каталитическую реакцию газа на поверхности твердого катализатора, развивает концепцию «механизма», лежащую в основе современной парадигмы химической кинетики. И. Ленгмюр

формулирует физическую теорию катализа, названную «теорией хемосорбции», согласно которой газ, адсорбированный на катализаторе, фиксируется благодаря ненасыщенным валентностям катализатора, образуя газометаллическое соединение [15-17]. То есть согласно физической теории катализа, каталитические процессы – это процессы со сложным многостадийным механизмом, включающим как физические, так и химические стадии. В 1932 г. И. Ленгмюр удостоивается Нобелевской премии по химии «за открытия и исследования в области химии поверхности».

Возникновение концепции механизма химического процесса облегчает понимание химической кинетики. Но опять-таки диалектическим образом эта же концепция увеличивает сложность химической кинетики. Как отмечает в 1959 г. Ю. Хориути (J. Horiuti) [1]: «Мы можем записать произвольное число химических уравнений для одной и той же реакции, и каждое из них будет объясняться некоторой константой равновесия. Может быть приятно написать химическое уравнение так, чтобы оно имело наименьшие целочисленные коэффициенты, но у нас нет оснований... отдать предпочтение этому химическому уравнению и соответствующей ему константе равновесия». То есть фактически здесь Ю. Хориути говорит о существовании множества механизмов химического процесса и множества наборов констант скоростей реакций, которые позволяют построить множество соответствующих кинетических моделей, одинаково хорошо описывающих наблюдаемый кинетический эксперимент.

В 1910-х и 1920-х гг. концепция механизма химического процесса развивается. С этого времени начинают формироваться все общепринятые сложные химические механизмы. Состав реакционной системы в понимании химиков претерпевает дихотомию на стабильные, экспериментально наблюдаемые соединения и нестабильные, ненаблюдаемые экспериментально промежуточные соединения [1]. Практической целью такого деления является применение принципа квазистационарности, изобретенного Д.Л. Чапманом (D.L. Chapman) и развитого М.Э.А. Боденштейном (M.E.A. Bodenstein) [1]. Согласно этому принципу, концентрации промежуточных соединений быстро

«подстраиваются» под концентрации стабильных соединений, то есть расчет скорости изменения концентрации промежуточных соединений для определения временной зависимости их концентраций в рамках кинетической модели не требуется. Концентрации промежуточных соединений являются функциями концентраций стабильных соединений, а значит концентрации промежуточных соединений могут быть вообще исключены из кинетической модели. Можно сказать, что принцип квазистационарности – это первый мощный и самый простой инструмент химиков-кинетиков в борьбе со сложностью химического механизма.

В рамках этой, начавшейся в 1910-х гг., эпохи создания и развития различных теорий о механизмах химических процессов можно также выделить следующие основные вехи.

В 1910-1940-е гг. благодаря трудам М.Э.А. Боденштейна, Н.Н. Семенова и С.Н. Хиншельвуда (C.N. Hinshelwood) развивается теория цепных реакций [1]. Влияние свободных радикалов на ход химического процесса находит кинетическое объяснение. В кинетику вводится понятие цикла производства и потребления радикалов. В 1956 г. С.Н. Хиншельвуд и Н.Н. Семенов удостоиваются Нобелевской премии по химии «за исследования механизма химических реакций».

В 1920-х гг. Х.С. Тейлор (H.S. Taylor) предлагает концепцию активного центра, как элементарной единицы каталитического действия в гетерогенном катализе [1].

В 1930-1950-х гг. М.И. Темкин развивает идею о неоднородности поверхности катализатора [18].

В 1930-1940-х гг. Я.Б. Зельдович впервые доказывает, что замкнутая химическая система обладает единственным положением химического равновесия [19], Д.А. Франк-Каменецкий разрабатывает общий подход к применению принципа квазистационарности [20].

В 1950-1960-е гг. благодаря трудам Ю. Хориути и М.И. Темкина развивается теория стационарных каталитических реакций [1]. В кинетику вводится понятие маршрута реакции (набора реакций химического механизма, умножение стехиометрических уравнений которых на определенные коэффициенты с

последующим суммированием полученных стехиометрических уравнений позволяет избавиться от промежуточных соединений) и скорости маршрута реакции.

В 1958 г. Г.К. Боресков развивает теорию гетерогенного катализа, введя в него принцип единства системы «катализатор-реакция» и правило постоянства удельной каталитической активности (правило Борескова) [21]. Реакции, подчиняющиеся правилу Борескова, являются структурно-нечувствительными реакциями. Правило Борескова звучит так: «при неизменном химическом составе и структуре катализатора его каталитическая активность, отнесенная к единице величины поверхности (удельная каталитическая активность), приблизительно постоянна» [21]. Боресков формулирует следующие исключения собственного правила [21].

1. Размер кристаллов нанесенного металла ниже 5 нм приводит к проявлению структурной чувствительности реакций.

2. Катализатор может изменять удельную каталитическую активность при выходе химического процесса на стационарный режим. Трансформация катализатора в условиях реакции происходит под воздействием реакционной системы и может выражаться в изменении химического состава и структуры поверхности катализатора, размера кристаллов активного компонента, развитии различных граней кристаллов на поверхности катализатора.

Г.К. Боресков также вводит понятие атомной каталитической активности, равной отношению каталитической активности к поверхностной концентрации тех атомов (ионов), которые обуславливают эту активность [21]. Фактически атомная каталитическая активность равна частоте оборотов, введенной в катализ М. Бударом (M. Boudart) [22].

В 1953 г. Г.К. Боресковым высказывается идея о химической сущности катализа [21]. Суть этой идеи состоит в следующем. «Химическая природа промежуточного взаимодействия проявляется в соответствии химических свойств катализатора со свойствами участвующих в реакции веществ и в специфичности действия катализаторов. Силы связи, обуславливающие образование

поверхностных соединений, существенных для катализа, имеют ту же природу, что и силы связи в обычных химических соединениях. Построение теории катализа, способной объяснить и предвидеть каталитическое действие, возможно только на основе представлений о катализе как о химическом в своей сущности явлении, путем изучения особенностей промежуточного химического взаимодействия» [21]. Эта точка зрения на катализ в настоящее время общепринята. Поскольку, как следует из этой идеи, в основе катализа лежит химическое взаимодействие, логично ожидать, что в результате этого химического взаимодействия меняется не только реакционная среда вокруг частиц катализатора, но и сами частицы катализатора. В связи с этим Г.К. Боресков формулирует принцип взаимосвязи и взаимозависимости катализатора и реагирующих веществ (принцип единства системы «катализатор-реакция»). Этот принцип гласит: «Твердые катализаторы являются лабильными компонентами реакционной системы и под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное состояние катализатора, независящее от его исходного состояния» [23]. Данный принцип определяет изменения 3-х типов, происходящие с катализатором [21]:

1. изменения химического состава, приводящие к фазовому превращению активного компонента катализатора;
2. изменения объемного состава катализатора, не сопровождающиеся фазовыми превращениями;
3. изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Таким образом, по Г.К. Борескову важным является «подход к катализатору и реагирующим веществам как к единой химической системе, в которой превращения испытывают не только реагенты под влиянием катализатора, но и катализатор в результате химического взаимодействия с реагентами» [21]. Такая система получила название система «катализатор-реакция».

В 1950-1970-е гг. развивается теория стационарных ферментативных реакций [1]. В 1965 г. Ф. Жакоб (F. Jacob), А. Львофф (A. Lwoff) и Ж. Моно

(J. Monod) удостоиваются Нобелевской премии по физиологии и медицине "за открытия в области генетического контроля ферментов и синтеза вирусов".

В 1960-х гг. М. Будар вносит вклад в теорию гетерогенного катализа, начав использовать в нем понятие частоты оборота, определив его как количество оборотов каталитического цикла в единицу времени [22]. Частота оборота рассчитывается, как отношение скорости реакции к концентрации активных центров, измеренной методом хемосорбции, она имеет размерность с^{-1} . М. Будар формулирует концепцию структурно-чувствительных реакций. Структурно-чувствительной называется реакция, удовлетворяющая двум условиям [24]: 1. реакция протекает на поверхности твердых частиц; 2. скорость реакции зависит от анизотропии свойств этой поверхности, связанной с различным размером кристаллических кластеров или существованием различных по строению кристаллических граней. Концепция структурно-чувствительных реакций М. Будара не противоречит правилу Борескова. Эти два теоретических положения скорее имеют разную область применения.

К началу 1950-х гг. в химической кинетике сложилась следующая ситуация. Было предложено множество сложных химических механизмов, включая механизмы каталитического действия, а также сформировались все основные постулаты химической кинетики, позволяющие на основе предложенных механизмов записывать кинетические модели, которые с математической точки зрения представляли собой системы дифференциальных уравнений. Очевидно, что поскольку дифференциальное исчисление было уже хорошо развито к началу эпохи создания и развития теорий о механизмах химических процессов, на всем протяжении этой эпохи происходила «диффузия знаний» из области математики в область химической кинетики. За это время в химической кинетике были применены методы решения алгебраических уравнений, обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных [25], методы статистического анализа экспериментальных результатов [26] и теория графов. Катализатором этой «диффузии знаний» послужило создание первого лампового компьютера. С помощью математических методов удалось решить проблему

«жесткости» дифференциальных уравнений [27], связанную с устремлением шага по времени при численном решении дифференциальных уравнений практически к нулю из-за больших различий во временных масштабах разных аспектов описываемых явлений. После этого удалось начать строить кинетические модели химических процессов с поистине сложными механизмами, например, кинетические модели пиролиза и окисления углеводородов [28]. Но в то же время компьютерный расчет кинетики химических процессов трудно поддавался проверке без помощи компьютера, что заставляло сомневаться в результатах кинетических расчетов. Это создало альтернативный путь проникновения математики в химическую кинетику, а именно применение математического анализа для установления качественных кинетических закономерностей. На основе девиза «цель теоретических исследований – понимание, а не числа» возникла математическая химическая кинетика [1].

В рамках этой, начавшейся в 1950-х гг., эпохи математической химической кинетики можно также выделить следующие основные вехи.

В 1950-ые-1970-ые гг. математическая химическая кинетика систематически развивается в работах Р. Ариса (R. Aris) и Н.Р. Амундсона (N.R. Amundson) [29-34]. Р. Арис создает теорию химических реакционных сетей (chemical reaction network), целью которой является унификация процесса моделирования любого сколь угодно сложного химического механизма. Эта теория представляет собой наиболее общий подход к кинетическому моделированию, в котором построение кинетических моделей происходит на основе информации из наборов данных трех типов: набора реагентов реакций, набора продуктов реакций и набора самих реакций, с учетом дополнительных условий, диктуемых химической рациональностью: концентрации не могут быть отрицательными, множества продуктов и реагентов одной и той же реакции не пересекаются, рост концентрации реагента увеличивает скорость реакции, выполняется закон сохранения массы и т.д. С позиций сегодняшних дней можно сказать, что теория химических реакционных сетей стала прочным фундаментом для нахождения решения многих задач математической химической кинетики, к которым среди

прочего относятся поиск количества устойчивых стационарных состояний химического процесса, определение устойчивости стационарных состояний, определение условий существования периодических профилей концентраций компонентов реакционной системы, установление связи между структурой химической реакционной сети и ее кинетическим поведением, определение алгоритмов редукции кинетических моделей [1]. Исходя из этого, Р. Ариса можно считать «отцом» математической химической кинетики.

В 1950-х гг. М. Эйген (M. Eigen) разрабатывает метод релаксации для исследования кинетики реакций столь быстрых, что исследование их кинетики считалось в то время невозможным [35]. Суть метода заключается в том, что реакционная система возмущается вблизи положения химического равновесия и исследуется кинетика ее релаксации. Очевидно, что вблизи положения равновесия движущая сила процесса и, следовательно, скорость процесса будут очень малыми, что хорошо подходит для исследования быстрых реакций. В 1967 г. М. Эйген, Р.Д.Р. Норриш (R.G.W. Norrish) и Д. Портер (G. Porter) удостоиваются Нобелевской премии по химии «за исследования чрезвычайно быстрых химических реакций, осуществляемых путем нарушения равновесия с помощью очень коротких импульсов энергии».

В 1960-х и 1970-х гг. И.Р. Пригожин, Г. Николис (G. Nicolis) и П. Глэнсдорф (P. Glansdorff) описывают нелинейные кинетические явления, такие как колебания, множественность устойчивых стационарных состояний и формирование паттернов [36-38]. В 1977 г. И.Р. Пригожин удостоивается Нобелевской премии по химии «за его вклад в неравновесную термодинамику, в частности в теорию диссипативных структур».

В 1962 г. Д. Вэй (J. Wei) и Ч.Д. Пратер (C.D. Prater) применяют термодинамические функции Ляпунова для анализа уравнений кинетических моделей. В частности, они доказывают, что при протекании в реакционной системе только реакций первого порядка в ней не могут наблюдаться затухающие колебания вблизи положения равновесия [39].

В 1964 г. Ф.Д.М. Хорн (F.J.M. Horn) вводит в химическую кинетику понятие достижимых регионов [40]. В 1972 г. Ф.Д.М. Хорн и Р. Джексон (R. Jackson) формулируют задачу взаимосвязи детального механизма химического процесса и его кинетики [41]. В 1972 г. Ф.Д.М. Хорн и М. Фейнберг (M. Feinberg) обнаруживают химические механизмы со сложной балансировкой [42]. Химические процессы, протекающие по данным механизмам, гарантировано имеют одно устойчивое стационарное состояние. Это происходит при двух условиях: 1. механизм слабо обратим, то есть для любого компонента реакционной системы существуют маршруты его превращений в любые другие компоненты реакционной системы; 2. выполняется условие: количество комплексов (под комплексом понимается линейные комбинации реагентов или линейные комбинации продуктов в стехиометрическом уравнении реакции) минус количество связанных друг с другом узлов в графе реакции (узел – компонент реакционной системы) = количество линейно независимых стехиометрических уравнений реакций механизма. При этом стационарное состояние – положительное, то есть ни одна концентрация промежуточных веществ не равна нулю (противоположная ситуация называется «граничное стационарное состояние», в этом стационарном состоянии концентрация хотя бы одного промежуточного вещества равна 0).

В 1974 г. Б.Л. Кларк (B.L. Clarke) применяет теорию графов к анализу устойчивости реакционных сетей [43].

В 1970-х гг. Г.С. Яблонский обнаруживает и математически обосновывает еще классы механизмов гетерогенного катализа, гарантирующих уникальность и стабильность стационарного состояния – механизмы с одним устойчивым стационарным состоянием [1]. Под уникальностью здесь имеется в виду, что различные условия процесса приводят к различным стационарным концентрациям стабильных и промежуточных веществ и, следовательно, различной скорости процесса, но стационарное состояние при данных условиях процесса все равно одно. В этот класс входят следующие механизмы.

1. Линейные механизмы, в которых все реакции мономолекулярные, а их скорости являются линейными функциями от концентраций реагентов.

2. Нелинейные механизмы, содержащие реакции второго и более порядков, но без взаимодействия промежуточных веществ между собой.

В 1979 г. А.Н. Иванова, развивая подход Б.Л. Кларка, находит более общие условия устойчивости реакционных сетей [1].

В 1985 г. А.И. Вольперт (A.I. Vol'pert) и С.И. Худяев находят более строгое доказательство единственности положения химического равновесия замкнутой химической системы [44] по сравнению с доказательством Я.Б. Зельдовича [19].

В 1980 г. А.Н. Горбань [45] находит решение проблемы состояния граничного равновесия процесса (такого состояния равновесия, при котором концентрации некоторых веществ равны 0). Ранее Д. Вей показал, что граничное состояние равновесия недостижимо за конечное время [46]. А.Н. Горбань доказывает, что граничное состояние равновесия недостижимо за бесконечное время [45]. При любых положительных начальных концентрациях веществ реакционная система стремится к состоянию положительного детального равновесия.

В 1955 г. Ю.С. Саясов и А.Б. Васильева математически доказывают ранее постулированный принцип квазистационарности, используя для этого теорию сингулярно возмущенных обыкновенных дифференциальных уравнений Тихонова [47].

В 1970-х гг. В.И. Быков, А.Н. Горбань и Г.С. Яблонский выпускают серию работ, посвященных более строгому обоснованию связи между структурой химической реакционной сети и ее кинетическим поведением [48, 49].

В 1970-х и 1980-х гг. А.Н. Горбань на основе анализа функций Ляпунова для кинетических уравнений определяет геометрию траекторий химических реакционных сетей при наличии различных ограничений [50]. Им вводится понятие «термодинамически недостижимых» областей, то есть областей, в которые траектория химической реакционной сети не может прийти из заданных начальных условий.

В 1980-ые и 1990-ые гг. Г. Эртль (G. Ertl) применяет новые методы экспериментального исследования гетерогенных каталитических процессов, такие как дифракция электронов с низкой энергией (low-energy-electron-diffraction), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (ultraviolet photoelectron spectroscopy) и сканирующая туннельная микроскопия (scanning tunneling microscopy). Это позволяет ему детальнее исследовать гетерогенные каталитические реакции на поверхности платины и развить уже известные нелинейные кинетические модели, описывающие колебания концентраций веществ. В 2007 г. Г. Эртль удостоивается Нобелевской премии по химии «за исследования химических процессов на твердых поверхностях».

В 1990-х-2000-х гг. центральной проблемой математической химической кинетики является редукция кинетических моделей при помощи анализа многообразия [51, 52] и «ассимптологии» химических реакционных сетей. Анализ многообразия представлен работах А.Н. Горбаня и И.В. Карлина [53, 54], а также В.И. Быкова и В.М. Гольдштейна [55-59]. «Ассимптология» (термин введен А.Н. Горбанем) является обобщением идеи лимитирующей стадии реакции. Суть этого подхода заключается в том, что любое нестационарное кинетическое поведение реакционной системы, также как стационарное кинетическое поведение имеет свою лимитирующую стадию, но какая именно из стадий будет лимитирующей зависит от условий процесса [60-63].

В 2000-х гг. Г.С. Яблонский развивает теорию незначительно возмущенных реакционных систем, фактически являющуюся математическим аппаратом экспериментального метода точного определения активности гетерогенных катализаторов, называемого временным анализом продуктов (temporal-analysis of products, TAP) [1]. Вдохновившись подходом М. Эйгена, примененным в 1950-х гг. для исследования быстрых реакций, Д.Т. Гливс (J.T. Gleaves) изобретает TAP в 1988 г. [64]. Суть TAP заключается в обработке катализатора серией очень малых порций реагентов (сырья). Как было показано Г.К. Боресковым, не только реакционная система изменяется под действием катализатора, но и катализатор изменяется под действием реакционной системы [23]. Поэтому каждый

последующий импульс реагентов изменяет состав поверхности катализатора, при этом состав продуктов после каждого импульса также меняется. Он измеряется при помощи масс спектроскопии. В англо-американской традиции математический анализ (устаревшее название – анализ бесконечно малых), который объединяет дифференциальное и интегральное исчисление, называется просто исчислением. По аналогии метод ТАР и его математический аппарат называют также «химическим исчислением» [65].

В 2010-х гг. Г.С. Яблонский развивает теорию сопряженной кинетики (Joint Kinetics), центральной задачей которой является задача установления связи между механизмом химического процесса и его кинетическим поведением [1]. Для решения этой задачи в рамках сопряженной кинетики в соответствии с определенным планом ставятся кинетические эксперименты. На основе полученных результатов строится «карта событий», в полученных данных устанавливаются инварианты. «Карта событий» и инварианты, служат своеобразными отпечаткам пальцев химических механизмов, по которым их детектируют.

Таким образом, в рамках истории развития химической кинетики можно выделить следующие три этапа.

Этап I (1810-ые-1910-ые гг.) – формирование базовых теоретических представлений о кинетике химических процессов и катализе. Признаки этого этапа:

1. осознание, что химические реакции – это процесс, протекающий во времени;
2. введение основных понятий: скорость реакции, порядок реакции, «химическое сродство», «действующая масса» и др.;
3. формулировка первых кинетических законов: закона действующих масс, принципа независимости протекания реакций, «естественной классификации» реакций и др.;
4. открытие и всестороннее изучение катализа, который на этом этапе выступает двигателем развития химической кинетики; объяснение природы

каталитического действия, создание химической теории катализа, создание физической теории катализа;

5. осознание, что химическое превращение – это не одна реакция, описываемая стехиометрическим уравнением, а набор реакций, формирующих механизм химического процесса.

Этап II (1910-ые-1970-ые гг.) – возникновение и развитие основных теорий о механизмах химических процессов. Признаки этого этапа:

1. возникновение общих кинетических постулатов, таких как принцип квазистационарности или принцип лимитирующей стадии;

2. рождение частных теорий о механизмах: теории цепных процессов, теории стационарных каталитических реакций, теории гетерогенного катализа, теории стационарных ферментативных реакций;

3. проникновение математических знаний в химическую кинетику, использование этих знаний в качестве математического аппарата для «обслуживания» гипотез о механизмах химических процессов в попытках с помощью этих гипотез объяснить суть экспериментально наблюдаемого кинетического поведения;

4. осознание того, что экспериментально наблюдаемое кинетическое поведение может объясняться различными механизмами химического процесса.

Этап III (1950-ые-настоящее время) – этап математической химической кинетики. Признаки этого этапа:

1. создание теории химических реакционных сетей, как унифицированного инструмента для кинетического моделирования;

2. смещение спектра решаемых с помощью кинетического моделирования задач от простой симуляции кинетики химического процесса к качественному анализу кинетики химического процесса, определение условий возникновения качественно различающихся кинетических поведений;

3. не только химические процессы и их кинетика, но и сами кинетические модели становятся объектами исследования;

4. попытка преодолеть неоднозначность решения задачи обоснования механизма химического процесса с помощью развития методов редукции кинетических моделей и поиска строгого обоснования связи между структурой химической реакционной сети (этот термин равнозначен механизму) и ее кинетическим поведением.

Исходя из представленной истории развития химической кинетики, можно выделить три современных направления развития химической кинетики [66].

1. Прикладная химическая кинетика.

Кинетическая модель строится, чтобы ее в дальнейшем использовать для проектирования химических технологий и аппаратов. Например, при теоретическом описании гетерогенных каталитических процессов кинетическая модель является первой ступенью в иерархии моделей М.Г. Слинько и Г.К. Борескова [67]: кинетическая модель $\rightarrow$ модель частицы катализатора $\rightarrow$ модель слоя частиц катализатора $\rightarrow$ модель реактора. Наиболее важной для таких моделей выступает их способность адекватно описывать связь скорости химических реакций с условиями осуществления процесса. Как правило, достаточно, чтобы такие модели описывали стационарный режим протекания процесса, так как большинство промышленных химических процессов осуществляются в стационарном режиме.

2. Детальная химическая кинетика.

Кинетическая модель строится на основе наиболее подробного химического механизма и с учетом всех физических процессов, которые можно обоснованно предположить из имеющихся экспериментальных данных. Цель детальных кинетических исследований – наиболее полно и подробно обосновать механизм химического процесса на основе экспериментальных данных.

3. Математическая химическая кинетика.

Кинетическая модель строится, чтобы быть проанализированной математическими методами. Цель математической химической кинетики – развитие теории кинетического моделирования. В рамках математической химической кинетики родились такие понятия, как прямая кинетическая задача и

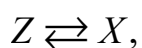
обратная кинетическая задача. Прямая кинетическая задача – задача расчета скоростей реакций и определения кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени [68]. Обратная кинетическая задача – задача обоснования механизмов химических процессов по кинетическим кривым [68]. Подразумевается также, что при этом осуществляется поиск температурных зависимостей констант скоростей реакций процесса. Математическая химическая кинетика опирается на такие разделы математики, как линейная алгебра, теория графов, обыкновенные дифференциальные уравнения, теория устойчивости, алгебраические модели, дифференциальные уравнения в частных производных.

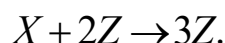
Примером исследований в области математической химической кинетики служат работы С.И. Спивака и его учеников [69-73]. В этих работах описан алгоритм решения обратной кинетической задачи. Особенность этого алгоритма заключается в том, что при решении обратной кинетической задачи осуществляется поиск не самих параметров кинетической модели, а так называемых нелинейных параметрических функций. Нелинейные параметрические функции представляют собой алгебраические выражения, содержащие только значимые параметры кинетической модели. Данный метод базируется на поиске в матрице Якоби [68] кинетической модели (матрице частных производных скоростей реакций по параметрам кинетической модели) линейно зависимых вектор-столбцов. Сами нелинейные параметрические функции получаются из решения уравнения, выражающего линейную зависимость между различными вектор-столбцами в символьном (аналитическом) виде. После установления символьного вида нелинейной параметрической функции, ее значение находится в результате минимизации расхождения расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, в работах С.И. Спивака и его учеников [69-73] развит подход к оценке неединственности решения задачи подбора констант скоростей реакций химического процесса (одному значению нелинейной параметрической функции соответствует множество значений констант скоростей реакций процесса).

1.2 Подходы к кинетическому моделированию

Из современных направлений развития химической кинетики обязательного применения *ab initio* подхода требует только детальная кинетика. *Ab initio* подход можно также назвать подходом «белого ящика» (модель – это «белый», то есть прозрачный ящик, все законы, которые в нее заложены, видны и понятны). Пример «белого ящика» – это обычная кинетическая модель, построенная на основе определенного механизма по закону действующих масс. В полной мере решить обратную кинетическую задачу можно только в рамках подхода «белого ящика», в рамках других подходов корректнее говорить не о решении обратной кинетической задачи, а об идентификации параметров кинетической модели. Разновидностью решения обратной кинетической задачи является анализ кинетических «отпечатков пальцев» [48, 74]. Простейший пример кинетического «отпечатка пальца» – наличие максимума на кинетической кривой. Это означает, что данное химическое соединение – промежуточное. Оно и образуется, и тратится. Это утверждение уже позволяет частично определить механизм химического процесса, поскольку промежуточные соединения появляются там, где есть как минимум две последовательные реакции. К другим кинетическим «отпечаткам пальцев» относятся критические явления (множественность стационарных состояний, периодические колебания концентраций веществ и др.) [48]. Критические явления могут проявляться только в реакционных системах, кинетика которых описывается достаточно сложными дифференциальными уравнениями, чья сложность является следствием сложности механизма химического процесса. Сложность механизма химического процесса обуславливается его многоступенчатостью или нелинейностью.

Например, простейшим механизмом (то есть механизмом, содержащим наименьшее количество реакций), который приводит к появлению множественности стационарных состояний, является автокаталитический триггер [49]:

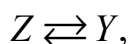




Здесь и далее X, Y, Z с разными индексами или без индексов – некие вещества.

Процесс, протекающий по этому механизму, при определенных значениях скоростей реакций имеет 2 устойчивых и 1 неустойчивое стационарное состояние.

Если к этому механизму добавить еще одну буферную реакцию



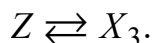
то получится механизм, называемый автокаталитическим осциллятором [49]. Как понятно из названия, в процессе, протекающем по этому механизму, при определенных значениях констант скоростей будут наблюдаться периодические колебания концентраций веществ.

Без нелинейной автокаталитической реакции $X + 2Z \rightarrow 3Z$ возникновение этих же критических явлений потребует в механизме на одну реакцию больше. Соответствующие механизмы называются каталитическим триггером (он приводит к множественности стационарных состояний) и каталитическим осциллятором (он приводит к периодическим колебаниям концентраций веществ).

Примеры каталитических триггеров [49]:

Механизм 1	Механизм 2	Механизм 3
$2Z \rightleftharpoons 2X_1,$	$2Z \rightleftharpoons 2X_1,$	$Z \rightleftharpoons X_1,$
$Z \rightleftharpoons X_2,$	$Z \rightleftharpoons X_2,$	$X_1 \rightleftharpoons X_2,$
$X_1 + X_2 \rightarrow 2Z.$	$2X_1 + X_2 \rightarrow 3Z.$	$2X_1 + X_2 \rightarrow 3Z.$

Каталитический осциллятор получается, если к Механизмам 1-3 добавить буферную реакцию [49]:



Г.С. Яблонским и М.З. Лазманом были открыты так называемые «критические упрощения» [75]. Это явление называется так, потому что происходит в критических точках – точках бифуркации. К таким точкам относятся, например, точка самовоспламенения и точка затухания. В них складываются такие условия процесса, при которых происходит смена одного стационарного состояния процесса на другое. Г.С. Яблонский и М.З. Лазман показали, что в этих точках

брутто-скорость процесса определяется скоростью одной конкретной реакции или стадии (адсорбции, десорбции) процесса, механизм химического процесса определяется более простым подмеханизмом. Таким образом, исследуя температурную зависимость брутто-скорости процесса в точках бифуркации, можно определить температурную зависимость константы скорости конкретной реакции, а точки бифуркации являются примером кинетических «отпечатков пальцев».

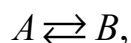
Довольно буквально идея кинетических «отпечатков пальцев» реализована в теории сопряженной кинетики Г.С. Яблонского [76, 77]. В рамках этой теории каждому химическому механизму сопоставляется его «карта событий» [78], похожая на «нелинейный QR-код» в барицентрической системе координат. На этой карте отмечена следующая информация о кинетике процесса, протекающего по данному механизму.

1. События – это замечательные особенности временных зависимостей концентраций веществ или скоростей реакций. К событиям относится точка химического равновесия, максимум или минимум временной зависимости, пересечение зависимостей, точка перегиба зависимости, «суперравновесие» (концентрация вещества пересекает свое равновесное значение, но потом возвращается в него в результате обратного движения, например, концентрация соединения сначала росла, а потом начала падать).

2. Совпадения – одновременное происхождение двух событий [79].

3. Инварианты – постоянство отношений между концентрациями и скоростями во времени, несмотря на изменение самих значений этих концентраций или скоростей [80, 81].

В рамках сопряженной кинетики сформировался свой подход к подбору начальных условий для проведения реальных или вычислительных экспериментов. Например, если исследуется механизм, в котором есть реакция



то можно провести так называемый «эксперимент перевернутого равновесия», в котором начальная концентрация A равна равновесной концентрации B , а

начальная концентрация B равна равновесной концентрации A . Цель такого эксперимента – спровоцировать пересечение временных зависимостей A и B и посмотреть наличие совпадений.

Еще одним важным экспериментом для предполагаемой реакции $A \rightleftharpoons B$ является «двойственный эксперимент». Суть его заключается в том, что сначала эксперимент проводится при реакционной системе, состоящей в начальный момент времени только из компонента A (эксперимент 1), затем отдельно при реакционной системе, состоящей в начальный момент времени только из компонента B (эксперимент 2). Цель эксперимента – выявить инвариантность типа

$$B_A(t)/A_B(t) = K,$$

где $B_A(t)$ – концентрация вещества B в эксперименте 1, $A_B(t)$ – концентрация вещества A в эксперименте 2, K – константа равновесия.

Для исследуемого механизма химического процесса строится кинетическая модель и с ее помощью при различных условиях процесса и различных значениях констант скоростей реакций проводятся вычислительные эксперименты. Результаты вычислительных экспериментов анализируются, составляются таблицы, в которых каждому возможному событию присваиваются наиболее подходящие эпитеты:

1. «всегда» (происходит при любых значениях констант скоростей реакций и условий процесса);
2. «никогда» (не происходит ни при каких значениях констант скоростей реакций и условий процесса);
3. «при условии» (происходит при некоторых значениях констант скоростей реакций и условий процесса)

Далее в барицентрических координатах строятся «карты событий». Координаты – значения констант скоростей реакций. Если, например, констант скоростей реакций – три, то «карта событий» имеет вид треугольника. На каждой «карте событий» с помощью цветовой легенды отмечены области в соответствии с их характеристикой в отношении пары событий:

1. происходят оба события, первое событие происходит чаще второго;

2. происходят оба события, второе событие происходит чаще первого;
3. происходит только первое событие;
4. происходит только второе событие;
5. ни одно событие не происходит.

«Карт событий» составляется столько, сколько комбинаторно возможно составить пар событий. Полный набор «карт событий» является уникальным кинетическим «отпечатком пальцев» химического механизма, на основании которого его можно обосновать на основе кинетического эксперимента.

Противоположностью «белому ящику» является «черный ящик». При этом подходе кинетическая модель не учитывает в явном виде никакие физические или химические законы. Физический смысл уравнений кинетической модели, построенной по принципу «черного ящика» покрыт завесой тайны (образно: стенки ящика черные и через них не видно), а на практике же эти уравнения подбираются таким образом, чтобы быть максимально гибкими при их параметризации. Пример «черного ящика» – нейронная сеть или регрессионное уравнение.

Синтез подходов «белого» и «черного ящиков» – подход «серого ящика». В этом подходе вид уравнений кинетической модели частично объясняется физическим смыслом и частично упрощением, удобным с точки зрения математики. Пример «серого ящика» – кинетический полином, уравнение, которое в общем виде без явного учета детального механизма химического процесса адекватно учитывает «движущую силу» химического процесса [82]. Кинетический полином непротиворечив с термодинамической точки зрения: если «движущая сила» равна 0, скорость реакции тоже будет равна 0. Частными случаями кинетического полинома являются уравнения Ленгмюра-Хиншелвуда, Хоугена-Уотсона (Hougen-Watson) и Хориути-Борескова для скорости химической реакции [1].

Идея кинетического полинома основывается на том, что общую скорость сложной реакции (то есть скорость превращения напрямую от исходных реагентов к целевому продукту) r можно записать следующей дробью

$$r = \frac{C_c}{W},$$

где $C_c = k^+ f^+(c_r) - k^- f^-(c_p)$ – характеристика цикла, математическое выражение, подобное закону действующих масс; k^+ – константа скорости прямой сложной реакции; $f^+(c_r)$ – функциональная зависимость скорости прямой сложной реакции от концентрации реагентов; k^- – константа скорости обратной сложной реакции; $f^-(c_p)$ – функциональная зависимость скорости обратной сложной реакции от концентрации продуктов; W – общее сопротивление всех путей сложной реакции от исходных реагентов к целевому продукту. Детальный механизм сложной реакции влияет только на знаменатель W . Очевидно, что сама идея подобной записи скорости сложной реакции рождается из-за трудности измерения концентраций промежуточных веществ и желания вообще от них избавиться в кинетической модели.

В 1920-ые-1930-ые гг. И. Ленгмюр и С.Н. Хиншельвуд предложили следующий конкретный вид уравнения для расчета r :

$$r = \frac{k \prod_i c_i^{n_i}}{1 + \sum_i K_i c_i^{n_i}},$$

где k – константа скорости сложной реакции, c_i – концентрация i -го реагента, K_i – константы равновесия [1].

В 1940-ые гг. О.А. Хоуген (O.A. Hougen) и К.М. Уотсон (K.M. Watson) при описании гетерогенной каталитической реакции предложили использовать для расчета знаменателя r выражение

$$(1 + K_1 a_1 + K_2 a_2 + K_3 a_3 + \dots)^n,$$

где $K_1, K_2, K_3 \dots$ – константы адсорбционного равновесия; $a_1, a_2, a_3 \dots$ – термодинамические активности реагентов и продуктов; n – константа [1].

Третий вариант записи сложной реакции предложен Ю. Хориути в 1939 г. и Г.К. Боресковым в 1945 г. [1]. Они оба независимо друг от друга сформулировали

так называемую задачу Хориути-Борескова: «Как найти уравнение скорости для обратной реакции, зная выражение для прямой реакции и константу равновесия реакции?». Из решения этой задачи был получен следующий вид скорости сложной реакции:

$$r = r^+ \left(1 - \left(\frac{f^-(c_p)}{Kf^+(c_r)} \right)^m \right),$$

где r^+ – скорость прямой реакции, $m = 1/\sigma_{\text{lim}}$ – молекулярность Борескова, параметр характеризующий механизм лимитирующей стадии процесса, σ_{lim} – число Хориути лимитирующей реакции. Числа Хориути определяются следующим образом: умножение уравнения реакции каждой реакции на число Хориути и последующее сложение уравнений сокращает все промежуточные соединения.

В 1980-х гг. М.З. Лазман и Г.С. Яблонский создали теорию кинетических полиномов [1]. В дальнейшем развитие этой теории происходило в сотрудничестве с В.И. Быковым и А.М. Кытмановым. Упрощая эту теорию, можно так описать ее суть. Рассмотрим одномаршрутный сложный химический процесс. Если стоит задача определить скорость сложной реакции в ее стационарном состоянии, то записывают систему алгебраических уравнений, отражающих условие квазистационарности концентраций всех промежуточных соединений (используя уравнения реакций, закон действующих масс и принцип квазистационарности). Скорость сложной реакции r должна одновременно удовлетворять двум условиям. Во-первых, при соответствующих этой скорости концентрациях промежуточных веществ должны выполняться все условия квазистационарности. Во-вторых, умножение скорости сложной реакции r на число Хориути соответствующей элементарной реакции должно быть равно скорости этой элементарной реакции. Оба этих условия представляют собой полиномы относительно r , приравненные к нулю. Поскольку r должна одновременно удовлетворять обоим этим условиям, она находится из приравнивания результата (термин из линейной алгебры) этих двух полиномов к нулю. Построенный таким образом результат – и есть кинетический полином:

$$P(r) = B_{m+n}r^{m+n} + B_{m+n-1}r^{m+n-1} + \dots + B_{m+1}r^{m+1} + B_m r^m + \\ + B_{m-1}r^{m-1}C_c + B_{m-2}r^{m-2}C_c^2 + \dots + B_1rC_c^{m-1} + B_0C_c^m = 0.$$

Решение данного уравнения дает формулу для записи скорости сложной реакции r . Если в результате решения этого уравнения получается несколько положительных действительных r , то процесс обладает несколькими стационарными состояниями. С помощью кинетического полинома Г.С. Яблонский и М.З. Лазман решили задачу Хориути-Борескова и показали, что в общем случае общая скорость сложной реакции не может быть выражена как разница между прямой и обратной скоростью сложной реакции, но это возможно при определенных приближениях и «вдали» от критических явлений.

Теория реакционных сетей, разработанная Р. Арисом, позволяет создавать кинетические модели типа «белый ящик» [29-34]. Практическое применение теории реакционных сетей к построению кинетических моделей вызывает трудности в случае достаточно сложных химических процессов, когда реакционные сети содержат тысячи соединений и реакций. Чтобы не строить такие реакционные сети вручную, что, очевидно, сопряжено с ошибками, существуют автоматизированные генераторы реакционных сетей [83]. Автоматизированные генераторы реакционных сетей являются объектами исследования науки хемоинформатики, находящейся на стыке химии, математики и информатики.

Обычно область применения автоматизированных генераторов реакционных сетей ограничена конкретными химическими процессами. Это можно объяснить тем, что большинство генераторов опирается на конкретные базы данных термодинамических свойств веществ и кинетических параметров реакций. Существующие генераторы реакционных сетей и область их применения представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Автоматизированные генераторы реакционных сетей и область их применения [83]

[illegible]

Автоматизированные генераторы реакционных сетей бывают эмпирическими, полуформальными и формальными [84]. Эмпирические генераторы записывают реакционную сеть (термин реакционная сеть эквивалентен термину механизм химического процесса) на основе данных из существующих экспертных систем по реакциям различных типов. Полуформальные генераторы используют эвристические методы для записи вероятных реакций механизма. Формальные генераторы используют для записи механизма теорию графов, используя информацию о строении реагирующих веществ. Формальные генераторы – единственно подходящие генераторы для записи механизмов новых химических процессов.

Во всех автоматизированных генераторах реакционных сетей вещества задаются в виде, позволяющем их однозначно интерпретировать и удобно ими манипулировать. Генераторы ищут в каждой молекуле реакционноспособные фрагменты и на основе этих фрагментов определяют семейство реакций, в которые будет вступать это вещество. В формальных генераторах реакционная сеть представляется графом, вещества – узлы графа, реакции – ребра графа. Каждый граф затем представляется в виде матрицы, тип матрицы зависит от типа генератора. Зависимость количества реакций химического механизма, созданного автоматизированным генератором, от количества реагирующих веществ имеет вид степенной функции. При увеличении количества атомов в реагирующих веществах из-за взрывного роста количества изомеров могут образовываться непомерно большие химические механизмы. Поэтому любой актуальный автоматизированный генератор реакционных сетей должен быть оснащен алгоритмами редукции химического механизма.

Можно выделить следующие 4 метода редукции химического механизма [83].

1. Наложение ограничений на максимальный ранг вещества. Под рангом вещества понимается шаг генерации реакционной сети, на котором в ней это вещество появляется: исходные реагенты – ранг 0, первичные продукты – ранг 1, вторичные продукты – ранг 2 и т.д.

2. Генерация реакционной сети с учетом скоростей реакций. Применяется в том случае, если константы скоростей реакций можно определить априори (например, существует их база данных). Это позволяет определить незначимые химические реакции на основе их скорости и исключить их из химического механизма. Но для этого на каждом шаге генерации реакционной сети требуется осуществлять кинетическое моделирование. Такой метод редукции также требует задания конкретных условий протекания реакций (температуры, давления, концентраций исходных реагентов), что ограничивает область применения этой реакционной сети.

3. Заранее «засеять» реакционную сеть нужным нам образом. Этот метод применяется, когда заранее известны продукты химического процесса, которые необходимо обязательно учесть. В этом методе генерируется цепочка превращений от реагентов до известных нам продуктов. Затем промежуточные вещества этой цепочки превращений задаются в реакционной сети, как исходные реагенты и вводится существенное ограничение на ранг вещества. В результате генерируется механизм, реакции которого, так или иначе, находятся «вблизи» основного пути превращения исходных реагентов в интересующие исследователей продукты.

4. Адаптивная генерация реакционной сети. Разные реакционные сети генерируются под разные условия процесса. При кинетическом моделировании механизм переключается автоматически в зависимости от того, какие условия создаются в конкретной точке реактора и в конкретный момент времени.

Рассмотрим алгоритм построения реакционной сети и кинетической модели с помощью автоматизированного генератора реакционной сети NetGen.

1. Задается список исходных реагентов. Для каждого реагента рассчитывается «матрица связей и электронов», элементы которой показывают кратности связей между различными атомами реагентов.

2. Записывается механизм химического процесса. Он записывается в результате пошагового применения операторов реакций к веществам. На каждом шаге операторы реакций применяются к веществам все большего ранга. Оператор реакции – это матрица, выражающая семейства реакций, которые заложены в этот

автоматизированный генератор реакционных сетей. Перед применением операторов реакций задаются правила реакций – ограничения на применение операторов реакций к тем или иным реагентам или парам реагентов.

3. Каждой реакции механизма ставится в соответствие своя температурная зависимость константы скорости. Параметры температурной зависимости константы скорости реакции могут быть определены на основе экспериментальных данных, квантово-химических расчетов или соотношений структура-свойство.

4. Автоматически записываются уравнения кинетической модели. Параметры кинетической модели оптимизируются для лучшего соответствия заданным экспериментальным данным. Вариация параметров происходит в пределах, допустимых теоретической оценкой.

1.3 Кинетические модели радикальной полимеризации

Для обоснования выбора метода моделирования кинетики радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида проведен анализ кинетических моделей радикальной полимеризации, включая кинетические модели свободнорадикальной полимеризации, радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи и радикально-координационной полимеризации, за последние 10 лет. Этот анализ представлен в таблице 1.2. Анализ проведен на основе 56 наиболее релевантных исследований, выданных сайтом <https://pubs.acs.org/> по запросу «kinetic modeling of radical polymerization» среди публикаций за 2014-2024 гг. Анализ этих исследований позволяет выявить следующие тенденции.

1. На долю исследований свободнорадикальной полимеризации приходится 65% исследований, оставшиеся 35% приходятся на радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи. Таким образом, несмотря на то, что кинетика процессов свободнорадикальной полимеризации значительно более проста и исследована, чем кинетика радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, исследование свободнорадикальной полимеризации по-прежнему более

актуально. Причина этому – низкая степень внедренности процессов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи в промышленность.

2. Наиболее популярными объектами исследования являются процессы полимеризации (мет)акрилатов. Среди них на первом месте – метилметакрилат, на втором – н-бутилакрилат, далее идут другие метакрилаты и акрилаты. Суммарно на долю исследований кинетики полимеризации акрилатов приходится 38% исследований. Следующий по популярности мономер – стирол (9% исследований). На долю всех остальных мономеров приходится 23% исследований. В 30% исследований рассматривались либо гипотетические абстрактные процессы полимеризации, либо информация о мономере не выставлялась на первый план (то есть мономер был модельный, результаты работы справедливы и актуальны для полимеризации любого мономера).

3. В 82% исследований полимеризация инициировалась вещественно или термически, в 14% исследований применялось фотоиницирование или импульсное инициирование лазером, в 4% исследований инициирование радикальной полимеризации осуществлялось на твердой поверхности.

4. В 80% исследований полимеризация проводилась в массе (то есть без использования растворителей), либо же акцент на влиянии фазового разделения на кинетику полимеризации не делался, в 15% исследований моделировалась эмульсионная полимеризация, в 5% исследований – полимеризация в растворе.

5. Наибольшее разнообразие наблюдается в вопросе выбора метода моделирования. Наиболее популярными являются следующие методы моделирования кинетики радикальной полимеризации.

1. Метод Монте-Карло.

Метод Монте-Карло базируется на представлении о случайном характере реакций полимеризации и оперирует теорией вероятности для оценки их скоростей и молекулярных характеристик полимеров [85-88]. Результат моделирования по методу Монте-Карло зависит от сгенерированных случайно чисел. Генерация случайных чисел имитирует случайные события, в данном случае акты реакций с участием отдельно взятых молекул. Информация о каждой отдельно взятой

молекуле и изменении ее строения хранится в памяти компьютера. При многократном повторении генерации случайных чисел имитируется процесс полимеризации. По завершению имитации результат расчета подвергается статистической обработке данных. Это позволяет промоделировать процессы полимеризации, которые сложно или невозможно описать другими методами. Например, метод Монте-Карло позволяет учесть положения молекул в пространстве и в явном виде промоделировать диффузионные ограничения.

2. Метод макрокинетического моделирования.

Кинетическая модель полимеризации является частным случаем модели макрокинетики⁴ полимеризации, когда поля концентраций компонентов и температуры реакционной системы можно считать однородными по всему объему реакционной системы. В противном случае для правильного расчета скорости процесса и молекулярных характеристик полимера уравнения кинетической модели должны быть дополнены уравнениями модели вычислительной гидродинамики (называемой также CFD-моделью от англ. CFD – computational fluid dynamic) [89]: уравнениями сохранения массы, импульса и энергии для всей реакционной системы, уравнениями модели турбулентности и уравнениями сохранения массы для компонентов реакционной системы [89]. В дополненной системе уравнений кинетическая модель отвечает за расчет источниковых членов в уравнениях сохранения массы для компонентов реакционной системы. Эти источниковые члены описывают изменения массовых долей компонентов реакционной системы в данной точке пространства из-за протекания химической реакции (остальные слагаемые в уравнениях неразрывности для компонентов реакционной системы показывают изменения их массовых долей из-за диффузии и конвективного переноса) [89].

3. Метод статистических моментов и метод производящих функций.

В рамках этих подходов кинетическая модель строится по следующему алгоритму. По закону действующих масс записываются бесконечная система

⁴ Макрокинетика химического процесса – это кинетика химического процесса в реальных реакционных системах, учитывающая перенос массы и тепла в пространстве.

дифференциальных кинетических уравнений, каждое уравнение описывает изменение концентрации полимерной цепи (радикально растущей, спящей⁵ или неактивной) с определенным значением степени полимеризации. В последующем эти уравнения суммируются так, чтобы бесконечная система стала конечной. Для этого система кинетических уравнений приводится к статистическим суммам – статистическим моментам молекулярно-массового распределения цепей (метод статистических моментов) [90-93] или производящим функциям (метод производящих функций) [94], которые позволяют статистические моменты рассчитать. В результате численного решения системы кинетических уравнений, записанных относительно статистических моментов молекулярно-массового распределения цепей, устанавливаются временные зависимости значений этих статистических моментов. Эти значения используются для расчета временных зависимостей среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс, коэффициента полидисперсности PD и других молекулярных характеристик полимеров.

Помимо этих трех методов в рассмотренных исследованиях применяются и другие методы моделирования. Суммарно в ряду от самого простого до самого сложного метода проценты распределились следующим методом:

- расчет кинетических кривых на основе выведенных аналитически расчетных формул – 4%,
- численное решение дифференциальных уравнений, описывающих временную эволюцию концентраций веществ и построенных без применения метода статистических моментов, – 9%,
- кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов или метода производящих функций, – 14%,
- кинетическая модель, реализованная в программе Predici, – 5%,
- кинетическая модель, в которой применяется метод Монте-Карло, – 31% (самый популярный вариант),

⁵ Спящей полимерной цепью называется временно неактивная полимерная цепь, которая вновь может стать радикально растущей полимерной цепью в результате химических превращений.

- кинетическая модель, записанная по уравнениям популяционного баланса⁶ частиц эмульсии, – 5%,
- кинетическая модель, встроенная в модель молекулярной динамики, – 9%,
- кинетическая модель, встроенная в модель вычислительной гидродинамики, – 16%,
- многомасштабная модель – 5%.
- кинетика прогнозируется нейронной сетью, обученной на детерминированной кинетической модели и модели вычислительной гидродинамики, – 2%.

Таблица 1.2

Кинетические модели радикальной полимеризации

Объект исследования	Методы построения кинетической модели и расчетов с ее помощью	Цель исследования, достигнутые результаты	Ссылка
1	2	3	4
2014 г.			
Радикальная полимеризация с переносом атома с дополнительным активатором и восстановителем.	Кинетическая модель, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы без применения метода статистических моментов.	Промоделирована кинетика полимеризации, оценено влияние констант необратимого и обратимого обрывов цепи на кинетику полимеризации.	[95]
Радикальная полимеризация бутилакрилата с участием наночастиц глины (наномонтмориллонита).	Кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов.	Показано, что добавление наночастиц глины в реакционную систему полимеризации влияет на эффективность инициирования и диффузионное значение константы скорости обрыва цепи.	[96]
Эмульсионная радикальная полимеризация винилиденфторида.	Кинетическая модель, встроенная в модель популяционного баланса частиц латекса.	При помощи кинетической модели теоретически описаны экспериментальные данные: зависимости молекулярной массы полимера и распределения частиц латекса по размерам от скорости подачи мономера и давления в реакторе.	[97]

⁶ Метод популяционного баланса – метод, который математически описывает поведение множества частиц, через аналогию с динамикой изменения популяции живых организмов. В аспекте эмульсионной полимеризации этот метод описывает изменение количества частиц латекса при их дроблении и слиянии в процессе полимеризации.

1	2	3	4
2015 г.			
Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием различных инициаторов: пероксида бензоила, диметил-п-толуидина, дигидроксиэтил-п-толуидина.	Кинетическая модель реализована в программе Predici.	Исследовано и объяснено влияние типа инициатора на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимера.	[98]
Радикальная сополимеризация виниловых и дивиниловых мономеров.	Модель популяционного баланса, записанная относительно концентрации радикалов и учитывающая степень полимеризации, количество двойных связей, поперечных связей и радикалов в радикально растущей цепи.	Модель адекватно описала кинетику 4-х этапов полимеризации: этапа образования линейных цепей, этапа сшивки цепей, этапа гелеобразования и этапа полимеризации после гелеобразования.	[99]
Трехмерная радикальная полимеризация в массе с участием наночастиц глины.	Использовалась модель диссипативной динамики частиц – объем жидкости моделировался отдельными частицами, каждая частица представляет собой кластер молекул. Движение каждой частицы описывалось уравнением движения Ньютона.	Моделирование показало, что увеличение объемной доли наночастиц глины может привести к увеличению числа сшивающих полимерных цепей между частицами. Модель позволила описать не только кинетику и гидродинамику полимеризации, но и влияние на процесс полимеризации твердых включений реакционной системы.	[100]
Свободнорадикальная сополимеризация бутилакрилата и метилметакрилата.	Кинетическая Монте-Карло модель.	Предложен алгоритм метода Монте-Карло, способный значительно сократить время расчета кинетики полимеризации по сравнению с другими алгоритмами. Алгоритм основан на идее минимально необходимого для моделирования статистического ансамбля молекул.	[101]

2016 г.			
1	2	3	4
Свободнорадикальная полимеризация и радикальная полимеризация акрилатов с обратимой передачей цепи в массе, растворе, суспензии и эмульсии.	Построена многомасштабная кинетическая модель, включающая в себя подмодели микро-, мезо- и макромасштабов.	Разработан подход к многомасштабному моделированию кинетики полимеризации. Диффузионные эффекты на микромасштабе описываются эффективными константами скорости. На мезомасштабе описывается эволюция размеров частиц дисперсий. На макроуровне описывается процесс смешения реагентов и температурные градиенты.	[102]
Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Рассчитано двумерное молекулярно-массовое распределение промежуточного аддукта с агентом обратимой передачи цепи. Каждая мера – степень полимеризации одной из двух цепей, присоединенных к аддукту.	[103]
Опосредованная основанием фотополимеризация тиола.	Выведена аналитическая полуэмпирическая формула для временной зависимости конверсии мономера.	Показано, что скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации основания. Отношение скорости роста цепи к скорости передачи цепи определяет время гелеобразования.	[104]
2017 г.			
Радикальная полимеризация метилметакрилата на поверхности оксида алюминия.	Кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов.	Оценено и объяснено с помощью кинетической модели влияние неоднородности поверхности на кинетику полимеризации метилметакрилата	[105]
Радикальная полимеризация этилена, учитывающая цепное термическое разложение этилена.	Кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов и встроенная в CFD-модель.	Показано, что учет в каждой точке реактора зависимости физических свойств реакционной системы от ее температуры в этой точке реактора позволяет точнее получить температурный профиль в реакторе полимеризации этилена.	[106]

1	2	3	4
Радикальная полимеризация в растворе в реакторе вытеснения.	Численное решение уравнений сохранения массы инициатора и мономера и уравнения сохранения энергии, дискретизированных по объему реактора ⁷ .	Оценено влияние перемешивания реагентов на динамическое поведение реактора. Показано, что при неполном перемешивании реакционной системы радикальная полимеризация в растворе в реакторе вытеснения может иметь множество стационарных состояний и демонстрировать периодические колебания температуры реакционной системы.	[107]
Импульсная лазерная полимеризация ⁸ н-бутилакрилата.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Модель точно описала экспериментальные молекулярно-массовые распределения полимера.	[108]
Блочная радикальная сополимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Один из мономеров – стирол, другой – форполимер с тритиокарбонатной группой.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Экспериментально и с помощью моделирования исследовано изменение состава сополимера по мере увеличения конверсии мономеров.	[109]
2018 г.			
Модельный процесс радикальной сополимеризации.	Метод Монте-Карло, совмещенный с алгоритмом оптимизации условий процесса для достижения целевых характеристик молекулярно-массового распределения и состава сополимера.	Определен наиболее производительный алгоритм поиска оптимальных условий сополимеризации для достижения целевых характеристик молекулярно-массового распределения и состава сополимера.	[110]

⁷ «Дискретизированный» означает разбитый на конечное количество элементов. Речь идет о том, что используемые уравнения – дифференциальные, а значит функции и переменные в этих уравнениях – непрерывные. Аналитическое решение уравнений невозможно, они решаются только численно. Для этого объем реактора разбивается на малые объемы, значения функций и переменных становятся дискретными, то есть существуют только в центре малых объемов. Производные заменяются на отношения разностей значений функций к разностям значений переменных между соседними малыми объемами.

⁸ Импульсная лазерная полимеризация – полимеризация, инициируемая короткими лазерными импульсами. Под их действием в реакционной системе молекулы мономера активируются и инициируют цепь. Интенсивность и длительность излучения определяет количество инициированных цепей, что, в свою очередь, определяет среднечисленную молекулярную массу полимера (она обратнопропорциональна квадратному корню из количества инициированных цепей).

1	2	3	4
Модельный процесс RATRP ⁹ метилметакрилата в эмульсии.	Модель записана с применением метода статистических моментов, молекулярно-массовое распределение полимера рассчитывается с помощью метода производящих функций, перенос между водной и органической фазами рассчитывается по закону сохранения массы.	Рассчитаны конверсия мономера, молекулярно-массовые характеристики полимера, молекулярно-массовое распределение полимера, показано хорошее согласование результатов расчета с экспериментальными данными.	[111]
Радикальная эмульсионная полимеризация.	Предложена модель расчета константы скорости диффузионно-ограничиваемой реакции обрыва между (подвижными) «короткими» и (неподвижными) «длинными» радикалами.	В основу модели положено уравнение диффузии Эйнштейна. Результаты расчета константы скорости обрыва цепи по данной модели сравниваются с результатами расчета по модели Монте-Карло и по уравнению Смолуховского.	[112]
Радикальная сополимеризация бутилметакрилата и бутилакрилата с переносом атома с участием активатора, регенерируемого переносом электронов.	С учетом принципа квазистационарности кинетика сополимеризации моделируется моделью кинетики псевдогомополимеризации.	Модель адекватно описала экспериментальный состав сополимера.	[113]
2019 г.			
Эмульсионная радикальная полимеризация в полупериодическом реакторе.	Построена многомасштабная кинетическая модель, включающая в себя подмодели микро-, мезо- и макромасштабов.	Моделирование выполнено методом Монте-Карло на микромасштабе (кинетическое моделирование), в рамках статистического подхода (по уравнению Фоккера-Планка-Колмогорова) на мезоуровне, в рамках детерминированного подхода (законов сохранения массы и энергии) на макроуровне.	[114]

⁹ Радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) – полимеризация, инициируемая алкилгалогенидами и протекающая в присутствии комплексов переходных металлов. Отрыв атома галогена у алкилгалогенида комплексом переходного металла с последующим присоединением полученного алкила к мономеру инициирует цепь. ATRP относится к полимеризации с обратимой деактивацией цепи, поскольку комплексы переходных металлов способны высвобождать галоген-радикал, который обратимо рекомбинирует с радикально растущей цепью. Обратимая деактивация цепи обеспечивает контроль молекулярной массы полимера. RATRP (Reverse ATRP) отличается от классического ATRP способом инициирования цепи. В RATRP используется классический инициатор свободнорадикальной полимеризации, а атомы галогена уже изначально содержатся в комплексе переходного металла.

1	2	3	4
Радикальная полимеризация метилметакрилата.	Кинетическая модель, совмещенная с моделью молекулярной динамики.	Смоделирована кинетика увеличения молекулярной массы полимера в процессе его синтеза и изменение конформации макромолекул под действием механической нагрузки.	[115]
Миниэмульсионная свободнорадикальная полимеризация.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Показано, что при моделировании кинетики эмульсионной радикальной полимеризации следует учитывать разницу концентраций радикалов и мономеров в каждой частице, а не использовать «псевдоблочное» приближение.	[116]
Радикальная сополимеризация этилена и винилацетата в реакторе-автоклаве.	CFD-модель, в которую встроена кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов.	Модель описала экспериментальные молекулярно-массовые характеристики сополимера и поле температур в реакторе-автоклаве. Весь реактор был разбит на области, условия в которых считались условиями идеального перемешивания, что сократило время расчета.	[117]
2020 г.			
Фотоиницируемая радикальная полимеризация сшивающихся акрилованных уретанов.	Кинетическая модель учитывает диффузионные ограничения, в частности, эффект «клетки».	Модель точно прогнозирует скорость полимеризации в зависимости от конверсии мономеров с учетом диффузионных ограничений.	[118]
Термоиницируемая радикальная полимеризация этилакрилата.	Кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов.	Решена обратная кинетическая задача, определены температурные зависимости констант скоростей реакций передачи цепи на мономер, деструкции полимерной цепи, передачи цепи на полимер и термоиницирования, позволяющие описать временные зависимости конверсии этилакрилата и молекулярно-массовые характеристики полиэтилакрилата. Полученные температурные зависимости констант скоростей согласуются с результатами квантово-химических расчетов.	[119]

1	2	3	4
ATRP метилметакрилата и стирола.	Две независимые модели: 1. кинетическая модель, записанная с применением метода статистических моментов; 2. кинетическая Монте-Карло модель.	Показано, что коэффициент полидисперсности полимеров уменьшается по мере уменьшения стандартного отклонения времени жизни радикально растущих цепей. Показано, что и в случае свободнорадикальной полимеризации, и в случае радикальной полимеризации с переносом атома время жизни радикалов увеличивается с увеличением конверсии мономеров из-за роста диффузионных ограничений на реакции необратимого обрыва цепи.	[120]
Свободнорадикальная полимеризация, нитроксид опосредованная полимеризация и импульсная лазерная полимеризация.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Сравнены различные варианты задания кажущейся константы скорости обрыва цепи, определено какие варианты лучше подходят для того или иного типа полимеризации.	[121]
Свободнорадикальная полимеризация в эмульсии (гипотетический процесс без учета конкретного мономера).	Многомасштабная модель. Макро- и мезо- уровни моделируются уравнением Фоккера-Планка-Колмогорова, микроуровень – кинетической Монте-Карло моделью.	Оценены возможности предлагаемой расчетной схемы, проведен анализ ее чувствительности к начальным данным.	[122]
Живая поверхностно иницируемая полимеризация.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Продемонстрирован эффект экранирования радикально растущих цепей: по мере нарастания полимерной пленки часть радикально растущих цепей закрываются другими радикально растущими цепями и доступ молекул мономера к ним ограничивается. Это приводит к получению полимера с бимодальным распределением.	[123]
Фотоиницируемая полимеризация метакрилатов (фотоинициаторы – производные кумарина).	Кинетическая модель, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы без применения метода статистических моментов.	С помощью кинетического моделирования проанализировано влияние кислорода на кинетику полимеризации и ускорение полимеризации при использовании N-фенилглицина в качестве соинициатора.	[124]

1	2	3	4
Фотоинициируемая свободнорадикальная полимеризация.	Модель молекулярной динамики, в которую встроена кинетическая модель.	При помощи моделирования показано, что в момент гелеобразования возникают полимерные цепи очень больших размеров, гелеобразование происходит тем позже, чем выше интенсивность света и концентрация фотоинициатора.	[125]
2021 г.			
Синтез линейных и разветвленных полимеров.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Разработана оптимальная стратегия распараллеливания вычислений в зависимости от конкретных механизмов полимеризации (всего рассмотрено 5 механизмов).	[126]
Радикальная полимеризация винилацетата в растворе кипящего метанола.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Показано хорошее согласование расчетных и экспериментальных молекулярно-массовых распределений поливинилацетата при различном времени полимеризации.	[127]
Радикальная полимеризация н-бутилакрилата, опосредованная нитроксидом.	Кинетическая модель Монте-Карло.	Модель учитывает побочные реакции (деструкцию), диффузионные ограничения на реакции обрыва цепи, экзотермичность процесса. Определены закономерности управления молекулярно-массовыми характеристиками полимера.	[128]
2022 г.			
Радикальная полимеризация в реакторе вытеснения (гипотетический процесс без учета конкретного мономера).	Численное решение уравнений сохранения массы инициатора и мономера, а также уравнений сохранения энергии для реактора и рубашки реактора в условиях идеального перемешивания.	Разработан алгоритм поиска периодических, и аperiodических колебаний температуры в реакторе вытеснения свободнорадикальной полимеризации.	[129]
Радикальная полимеризация метилметакрилата в реакторе смешения периодического действия.	CFD-модель.	Определено влияние точки ввода ингибитора, количества ингибитора, времени впрыска ингибитора на кинетику остановки теплового разгона реактора.	[130]

1	2	3	4
Радикальная полимеризация н-бутилакрилата в периодическом и полупериодическом реакторе смешения.	Численное решение дифференциальных кинетических уравнений, записанных с применением метода статистических моментов, законов сохранения массы и энергии.	Определены условия, при которых реактор работает без теплового разгона. Определено влияние концентрации мономера и температуры процесса на молекулярно-массовые характеристики полимера.	[131]
Радикальная полимеризация стирола с участием частиц измельченных шин.	Кинетическая модель, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы без применения метода статистических моментов.	Показано, что наличие частиц измельченных шин в реакционной системе способствует ускорению распада инициатора или существенному замедлению полимеризации в зависимости от концентрации частиц шин и инициатора.	[132]
Радикальная привитая сополимеризация винилалкоксисилана к полиолефинам.	Кинетическая Монте-Карло модель.	Показано, что основной механизм прививки винилалкоксисилана – внутримолекулярный перенос водорода. Радикально растущие боковые полимерные цепи обрываются за счет рекомбинации между собой с образованием поперечных сшивок.	[133]
Радикальная полимеризация стирола в реакторе колонного типа.	CFD-модель реактора, в которую встроена кинетическая модель полимеризации стирола, основанная на методе статистических моментов.	Модель описала экспериментальные данные, полученные в промышленных условиях: временную зависимость конверсии мономера, молекулярно-массовое распределение и молекулярно-массовые характеристики полистирола.	[134]
Свободнорадикальные полимеризации акриламида и стиролсульфоната натрия и радикальная полимеризация акриламида с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации с участием кислорода.	Кинетическая модель, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы без применения метода статистических моментов.	Установлены предельные концентрации кислорода, при которых полимеризация останавливается и условия возобновления полимеризации.	[135]

1	2	3	4
Радикальная полимеризация метилметакрилата в растворе толуола и растворе смеси воды и этанола.	Кинетическая модель реализована в программе Predici.	Модель учитывает помимо основных реакций полимеризации передачу цепи на полимер, учитывает диффузионные ограничения: влияние вязкости реакционной системы и степени полимеризации радикально растущих цепей на константу скорости обрыва цепи. При помощи кинетической модели удалось описать кинетику полимеризации метилакрилата, как в полярном, так и в неполярном растворителе. Показано, что в полярном растворителе полимеризация идет значительно быстрее.	[136]
2023 г.			
Радикальная полимеризация метилметакрилата в каплях мономера в растворе, содержащем инициатор.	Численное решение уравнений кинетической модели, построенной по методу статистических моментов.	Показано, что полимеризация в каплях малого размера идентична полимеризации в массе, при увеличении размера капель режим полимеризации из кинетического превращается в диффузионный.	[137]
PhotoATRP (фотоиницируемая ATRP) метилметакрилата.	Симуляция процесса с помощью метода Монте-Карло.	С помощью динамической модели Монте-Карло рассчитаны молекулярно-массовые распределения радикально растущих, спящих и неактивных цепей.	[138]
Радикальная полимеризация в реакторе смешения непрерывного действия.	Численное решение уравнений сохранения массы инициатора и мономера, а также уравнений сохранения энергии.	Получена бифуркационная диаграмма модельного процесса радикальной полимеризации.	[139]
Свободнорадикальная полимеризация и радикальная полимеризация, опосредованная нитроксидом.	Кинетическая Монте-Карло модель.	Рассмотрено влияние статистического ансамбля на шумы, возникающие в рассчитываемом молекулярно-массовом распределении.	[140]
Радикальная полимеризация, которая как нежелательный процесс протекает в колонне отделения бутана из смеси углеводородов..	Многофазная кинетическая модель для расчета скорости роста полимерной пленки в колонне отделения бутана из смеси углеводородов.	Модель рассчитывает скорость реакций в газовой и жидкой фазах, равновесие пар-жидкость, массоперенос между фазами. Модель адекватно описала экспериментальные данные по скорости нарастания полимерной пленки.	[141]

1	2	3	4
Эмульсионная радикальная полимеризация н-бутилакрилата, опосредованная нитроксидом (N-(2-метил-2-пропил)-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-N-оксидом).	Кинетическая модель, построенная с применением метода статистических моментов и учитывающая фазовый перенос.	С помощью кинетического моделирования обнаружено семь кинетических режимов протекания процесса (в каждом режиме своя лимитирующая стадия).	[142]
Синтез микрогелей на основе N-винилкапролактама, функционализированных глицидилметакрилатом.	Кинетическая модель, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы без применения метода статистических моментов.	В работе показана эффективность метода решения обратной кинетической задачи, в котором часть констант скоростей реакций находится на основе квантово-химических расчетов, а часть констант скоростей реакций – на основе экспериментальных данных.	[143]
Модельный процесс живой полимеризации ¹⁰ , включающей в себя только реакции инициирования цепи и роста цепи.	Модель молекулярной динамики.	Промоделирована кинетика поверхностно иницированной живой полимеризации. Показано, что при низкой плотности инициирования цепей на поверхности образуется полимер с молекулярно-массовым распределением Шульца-Зимма, а при высокой плотности инициирования цепей на поверхности в молекулярно-массовом распределении наблюдается разделение на короткие и длинные цепи за счет того, что длинные цепи ограничивают доступ мономера к коротким цепям.	[144]
Радикальная сополимеризация 4-винилпиридина и стирола с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации.	Кинетическая модель реализована в программе Predici.	Кинетическая модель данного процесса построена впервые, показано, что синтезированный агент обратимой передачи цепи позволяет вести полимеризацию в «псевдоживом режиме».	[145]

¹⁰ Живая полимеризация – полимеризация, в которой не протекают реакции обрыва и передачи цепи.

1	2	3	4
Гомополимеризация и сополимеризация бутилакрилата и метилметакрилата (все процессы рассмотрены в двух вариантах: свободнорадикальном и радикальном с переносом атома).	Кинетическая модель Монте Карло.	Предложен алгоритм метода Монте-Карло, который способен значительно сократить время расчета кинетики полимеризации по сравнению с другими аналогичными алгоритмами. Алгоритм основан на идее обоснованного минимально необходимого для моделирования статистического ансамбля молекул.	[146]
2024 г.			
Радикальная псевдоживая полимеризация стирола.	Модель молекулярной динамики, в которую встроена кинетическая модель.	Продemonстрировано совпадение расчетных и экспериментальных данных о кинетике полимеризации стирола. Показано, что при конверсии стирола более 0.9, коэффициент полидисперсности полистирола составляет 1.04.	[147]
PhotoATRP (фотоиницируемая радикальная полимеризация с переносом атома) метилметакрилата.	Гибридный подход, включающий в себя метод статистических моментов и метод Монте-Карло в квазистационарном приближении.	Разработка высокопроизводительного гибридного подхода (смеси детерминированного и стохастического подходов) для расчета молекулярно-массового распределения полимеров. Продemonстрировано, что время расчета разработанного подхода на два порядка меньше времени расчета динамического метода Монте-Карло (этот метод считает, как есть, без дополнительных приближений), а точности гибридного подхода и динамического метода Монте-Карло сопоставимы.	[148]
Эмульсионная радикальная полимеризация акрилатов и винилацетата.	Численное решение уравнения популяционного баланса для частиц латекса.	Установлено соотношение между количеством радикалов в частице латекса эмульсионной полимеризации и молекулярно-массовым распределением получаемого разветвленного полимера. Предложено использовать данное соотношение для онлайн мониторинга молекулярно-массового распределения полимеров с помощью измерения тепловыделения.	[149]

1	2	3	4
Радикальная полимеризация этилена.	Построена гибридная модель, включающая в себя нейронную сеть и CFD-модель – так называемая, нейронная сеть с физической информацией (physics-informed neural networks, PINN).	Показано, что PINN, обученная на данных CFD-модели, предсказывает концентрационный профиль этилена с меньшей на 18% средней абсолютной ошибкой, чем обычная нейронная сеть.	[150]

Рассмотренные положения современной химической кинетики, хронология развития представлений о механизме действия катализаторов и актуальные в настоящее время методы моделирования кинетики полимеризации позволяют отметить следующие особенности, которые необходимо учесть при решении задачи кинетического обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата.

1. Если механизм каталитического действия содержит большое количество обратимых реакций, то согласно принципу детального равновесия, введенному Р. Вегшайдером, в химическом процессе может наблюдаться равенство скоростей прямых и обратных реакций для каждой элементарной стадии. Исследование детальной кинетики каталитического действия должно включать в себя подтверждение или опровержение существования этих равновесий.

2. Если механизм каталитического действия будет иметь последовательные реакции, то согласно принципу квазистационарности, развитому М.Э.А. Боденштейном, в нем может наблюдаться равенство скоростей образования и расходования промежуточных соединений. Исследование детальной кинетики каталитического действия должно включать в себя подтверждение или опровержение существования квазистационарности концентраций промежуточных соединений.

3. Ю. Хориути отмечено, что задача подбора констант скоростей реакций химического процесса может иметь неединственное решение. В работах С.И. Спивака и его учеников развит подход к оценке неединственности этого решения, базирующийся на определении нелинейных параметрических функций кинетической модели. Провести оценку неединственности решения задачи подбора констант скоростей реакций можно на основе подхода С.И. Спивака и его учеников.

4. Теория стационарных каталитических реакций Ю. Хориути и М.И. Темкина оперирует понятием маршрута реакции. Исходя из этого, в рамках анализа механизма каталитического действия следует устанавливать значимость не только отдельных реакций, но и целых маршрутов реакций этого механизма.

5. В силу принципа единства системы «катализатор-реакция», постулированного Г.К. Боресковым, следует ожидать, что титаноцендихлорид претерпит значительные превращения в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и, возможно, наиболее значимую роль для катализа радикально-координационной полимеризации метилметакрилата будет играть не титаноцендихлорид, а его производные.

6. Нет экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что в кинетике радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида наблюдаются критические явления. Поэтому нет оснований полагать, что в механизме каталитического действия титаноцендихлорида есть реакции со стехиометрическими коэффициентами больше 1, обеспечивающие нелинейное кинетическое поведение.

7. Задача обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных кинетических данных есть частный случай задачи взаимосвязи детального механизма химического процесса и его кинетики, решаемой в работах Ф.Д.М. Хорна, Р. Джексона, В.И. Быкова, А.Н. Горбаня и Г.С. Яблонского. Решаемая задача лежит на стыке детальной химической кинетики и математической химической кинетики. Для решения этой задачи требуется построение кинетической модели типа «белый ящик»,

учитывающей в явном виде все постулаты химической кинетики, потому что только такая модель способна учесть механизм каталитического действия титаноцендихлорида в явном виде. Построить кинетическую модель типа «белый ящик» можно в рамках теории реакционных сетей Р. Ариса, с помощью автоматизированного генератора реакционных сетей или в рамках теории сопряженной кинетики Г.С. Яблонского. Однако данные теории удобны для применения только при описании кинетики превращений низкомолекулярных веществ и не адаптированы для моделирования кинетики полимеризации. По этой причине в данной диссертации они не использовались.

8. После решения задачи обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата необходимо рассмотреть вопрос редукции этого механизма, поскольку с 1990-х-2000-х гг. этот вопрос является центральной проблемой математической химической кинетики. Редукцию механизма можно осуществить на основе количественной оценки значимости каждой реакции для кинетики рассматриваемого процесса. Следует, однако, помнить, что любая кинетическая модель, построенная на основе редуцированного механизма, обладает узкой областью применения, поскольку согласно «Ассимптотологии» А.Н. Горбаня лимитирующая стадия и, соответственно, нелимитирующие стадии, которые могут быть редуцированы, зависят от условий химического процесса.

9. Метилметакрилат – наиболее популярный модельный мономер при исследовании радикальной полимеризации. Это означает, что кинетические закономерности свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата уже детально исследованы, есть большое количество экспериментальных данных, демонстрирующих отличия кинетики свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата от кинетики радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, что является необходимым условием для обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида в рассматриваемом процессе. Это обосновывает выбор метилметакрилата модельным мономером для этого диссертационного исследования.

10. Наиболее популярными методами моделирования кинетики радикальной полимеризации являются метод Монте-Карло, метод макрокинетического моделирования, метод статистических моментов и метод производящих функций. Последние два метода очень похожи друг на друга. Метод Монте-Карло требует очень больших вычислительных ресурсов, что делает его неприменимым для решения обратной кинетической задачи. В применении макрокинетического моделирования нет необходимости исходя из методики экспериментального исследования радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, на результаты которого опирается решение обратной кинетической задачи. Поэтому в данной диссертации для записи уравнений кинетической модели был выбран метод производящих функций (он является развитием метода статистических моментов).

1.4. Кинетические модели и механизмы отверждения акрилового клея с участием металлоорганических соединений

Акриловые клеи широко применяются в автомобилестроении, судостроении и машиностроении [151]. Композиции на основе акриловых клеев применяются в строительстве при создании несущих конструкций, в шпаклевке, в смесях для дорожной разметки [151]. Медицинское применение акриловых клеев связано с их использованием в составе костного цемента, используемого для лечения сложных переломов [151]. Такое широкое применение обусловлено хорошим комплексом свойств акриловых клеев. Они обладают высокой химической стойкостью (не уступающей стойкости эпоксидных и уретановых клеев [151]), высокой скоростью отверждения, высокими показателями адгезии, стойкости к удару, отслаиванию и сдвигу клеевого соединения и имеют бóльший предел текучести при температуре 253 К, чем эпоксидные клеи (51 МПа у акрилового клея, 29 МПа у эпоксидного клея) [151]. Крупногабаритные клеевые соединения на основе акриловых клеев демонстрируют бóльшие разрушающие напряжения, чем клеевые соединения на основе эпоксидных клеев [151]:

1. разрушающая нагрузка более 15000 Н при длине перекрытия склеиваемых изделий более 40 мм;

2. средняя прочность на сдвиг более 18 МПа при толщине клеевого соединения более 0.4 мм.

Это связано с тем, что клеевые соединения на основе акриловых клеев лучше распределяют механические напряжения [151].

Акриловые клеи способны склеивать поверхности без предварительной подготовки [151]. Эта способность обеспечивается строением молекулы метилметакрилата – основного мономера акриловых клеев. Наличие неполярных метильных групп в молекуле метилметакрилата и одновременно с этим большой дипольный момент молекулы приводят к тому, что акриловый клей на основе метилметакрилата хорошо смачивает многие поверхности и легко растворяет большинство полимеров и масляных загрязнений на поверхностях. Использование в акриловом клее борсодержащих инициаторов позволяет склеивать даже полимеры с низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен), не склеивающиеся другими клеями [151]. Акриловые клеи уже насчитывают два поколения [152]. Первое поколение – клеи на основе метилметакрилата и окислительно-восстановительной системы, содержащей пероксид бензоила и третичный ароматический амин [151]. Массовое применение нашли акриловые клеи второго поколения [151], имеющие сложный состав. В него обычно входят [151]:

1. (мет)акрилатный мономер (обычно метилметакрилат);

2. (мет)акрилатный сомономер (который обычно либо имеет более высокую молекулярную массу по сравнению с первым мономером и понижает летучесть смеси мономеров, либо имеет функциональные группы, улучшающие свойства клеевого соединения);

3. сшивающий агент (полифункциональный (мет)акрилатный мономер, увеличивающий скорость отверждения, термическую и химическую стойкость клеевого соединения);

4. инициатор (пероксид или гидропероксид, который инициирует свободнорадикальную полимеризацию, приводящую к отверждению клеевого соединения) – базовый компонент клея;

5. ускоритель, или активатор (металлорганическое соединение) – не базовый компонент клея, изначально находится отдельно от него (инициатор в совокупности с активатором называется инициирующей системой);

6. усилитель адгезии, увеличивающий силу сцепления клея с субстратом;

7. эластомер (повышает ударную вязкость и прочность на отслаивание клеевого соединения);

8. модификатор ударной вязкости (блок-сополимер типа ядро-оболочка);

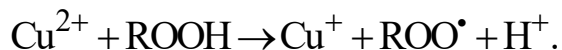
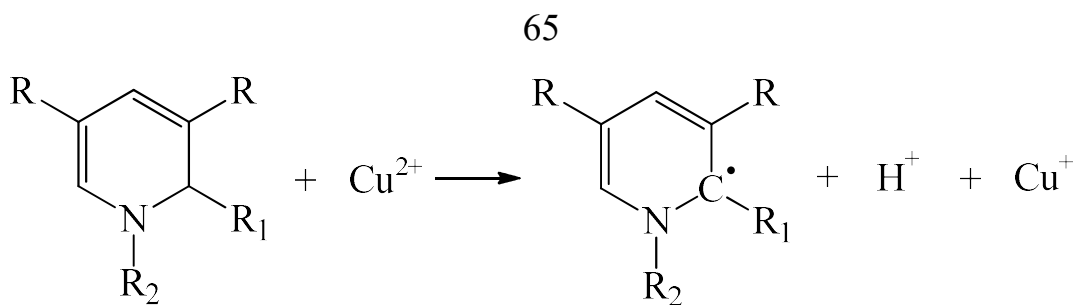
9. полимерный загуститель (полиметилметакрилат, акриловые сополимеры, полистирол, полихлоропрен, хлорсульфированный полиэтилен и др.) или неорганический наполнитель (повышает вязкость клея, уменьшает усадку при отверждении, повышает трещиностойкость);

10. тиксотропная добавка для модификации реологических свойств клея;

11. стабилизатор, увеличивающий срок хранения клея;

12. краситель.

Склеивание деталей акриловыми клеями второго поколения является реальной альтернативой клепке и сварке в автомобильной и железнодорожной промышленности, при художественной работе с металлами [151]. Дальнейшая модификация акриловых клеев – создание акриловых клеев третьего поколения связана с созданием рецептур более экологически чистых клеев, применением в их составе новых компонентов, позволяющих тонко управлять химическими и физико-механическими свойствами клеевого соединения [151]. Такими компонентами могут выступать соединения переходных металлов, которые в основном применяются как активаторы. В частности, для инициирования отверждения акриловых клеев широко распространен следующий окислительно-восстановительный цикл [151]:

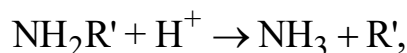


Существует множество примеров применения соединений переходных металлов в иницирующих системах. Например, акриловый клей, содержащий в качестве инициатора гидропероксид кумола, а в качестве активатора – ацетилацетонат ванадила или нафтенат меди, при температуре 296 К отверждается за 10-20 с, а при температуре 243 К – за 60 с [153]. В работе [154] для соединения субстратов с низкой поверхностной энергией предложено использовать иницирующую систему, включающую гидропероксид кумола, диметил-р-толуидин, сахарин и 2-этилгексаноат меди (II). В работе [155] рассмотрен клей, в состав которого входят метилметакрилат, акриловый полимер, гидропероксидный инициатор, дигидропиридиновый восстановитель, ацетилацетонат меди и этилентиомочевина. Показано, что клей данного состава отличается от прочих акриловых клеев повышенной полнотой отверждения, меньшим временем отверждения, повышенной тепло- и влагостойкостью клеевого соединения при температурах более 353 К. В работе [156] продемонстрировано, что снижения ингибирования отверждения кислородом воздуха удастся добиться в случае применения иницирующей системы, содержащей комплекс переходного металла, гидропероксид и дикарбонильное соединение. Особенность акриловых клеев, содержащих соли переходных металлов, заключается в их способности избирательно отверждаться на металлической поверхности [157]. Эта способность обусловлена бóльшим стандартным потенциалом восстановления соединений переходных металлов, чем стандартный потенциал восстановления металлических субстратов¹¹ [157]. Поэтому при контакте акрилового клея с металлической

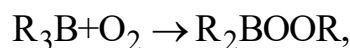
¹¹ Субстрат – материал, на который наносится клей.

поверхностью переходные металлы в составе клея восстанавливаются и начинают взаимодействовать с пероксидным инициатором, вызывая отверждение клея [157].

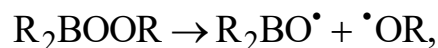
Механизм отверждения акриловых клеев зачастую выходит за рамки классической радикальной полимеризации. Например, для обеспечения адгезии к полимерам с низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и др.) используют иницирующие системы, генерирующие свободные радикалы в результате взаимодействия триалкилборана и кислорода [158]. Высокая адгезия акрилового клея к полимеру достигается за счет образования химических связей между ними в результате привитой сополимеризации акрилового мономера к полимерным цепям субстрата [151]. Отверждение такого клея включает в себя следующие стадии [158-163]. Изначально триалкилборан находится в составе стабилизированного комплекса амина и триалкилборана [151]. Распад этого комплекса происходит под действием кислоты (например, метакриловой) [151]:



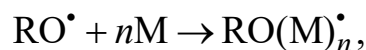
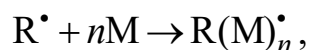
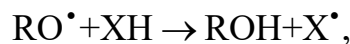
где R' – триалкилборан (R_3B). Затем триалкилборан окисляется с образованием пероксида



который, распадаясь, генерирует свободные радикалы



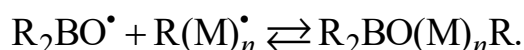
инициирующие привитую сополимеризацию акрилового мономера и полимерных цепей субстрата





где ХН – субстрат, М – молекула метакрилового мономера. Реакционная система очень быстро обедняется кислородом, который поэтому не выступает в роли ингибитора процесса, а лишь участвует в его иницировании [164, 165].

В работах [164-168] высказывается идея, о том, что радикалы $\text{R}_2\text{BO}^\bullet$ могут являться стабильными радикалами, переводящими процесс отверждения в режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи:



Такой режим полимеризации также называется «контролируемым», поскольку позволяет управлять скоростью полимеризации и молекулярной массой полимера за счет изменения концентрации $\text{R}_2\text{BO}^\bullet$ (которая определяется концентрацией триалкилборана) [164, 165]. Проведение отверждения клея в таком режиме открывает дополнительные возможности для управления скоростью отверждения и физико-механическими свойствами клеевого соединения [164, 165]. Помимо триалкилборанов, данная полимеризация может возбуждаться и другими борсодержащими инициаторами: четвертичными боратными соединениями, содержащими катион металла или катион четвертичного аммония (тетраэтилборатом натрия, тетраэтилборатом лития, фенилтриэтилборатом лития, фенилтриэтилборатом тетраметиламмония) [167], боргидридами [168].

Таким образом, акриловые клеи представляют собой сложные многокомпонентные системы. Отверждение этих систем должно подчиняться следующим кинетическим законам полимеризации.

1. Включение в состав клея агентов обратимой деактивации цепи должно позволять управлять скоростью отверждения и молекулярной массой акриловых полимеров в клеевом соединении [164, 165].

2. Использование в составе клея катализаторов стереоспецифической ионно-координационной полимеризации должно повысить стереорегулярность получаемых полимеров [169].

Следует отметить, что изменение стереорегулярной структуры полиметилметакрилата существенно сказывается на его свойствах и прежде всего на температуре стеклования T_g [169]. При этом устанавливается следующее соответствие структуры полиметилметакрилата и его температуры стеклования T_g [169]:

1. 96% изотактических триад – $T_g = 328$ К;
2. 46% изотактических и 46% синдиотактических триад – $T_g = 360$ К;
3. 60% синдиотактических триад – $T_g = 383$ К;
4. 81% синдиотактических триад – $T_g = 403$ К;
5. 95% синдиотактических триад – $T_g = 413$ К.

В данном случае изменение T_g вызвано изменением надмолекулярной структуры полимера. Атактические полимеры являются аморфными и не имеют температуру плавления T_m [170]. С увеличением синдиотактичности или изотактичности полимеров они становятся полукристаллическими, то есть начинают иметь как температуру стеклования T_g , так и температуру плавления T_m [170]. Дальнейший рост стереорегулярности приводит к образованию высококристаллических полимеров, имеющих только температуру плавления T_m [170]. Увеличение степени кристалличности приводит к возрастанию модуля упругости, прочности, сопротивления усталостному разрушению и устойчивости к растворителям полимеров [170]. Следовательно, увеличение стереорегулярности полиметилметакрилата в составе клеевого соединения должно положительно сказываться на адгезионной прочности этого соединения и увеличивать его долговечность.

Таким образом, интерес представляет использование в составе акрилового клея такого металлоорганического активатора, который не только позволит повышать скорость отверждения клеевого соединения за счет увеличения скорости генерации свободных радикалов, но и будет способен переводить процесс отверждения в контролируемый режим, а также будет способен добавлять к свободнорадикальному каналу формирования полимерных цепей координационный канал, обеспечивающий рост стереорегулярности и улучшение

физико-механических свойств полимера. Всем этим требованиям отвечают металлоцены. Металлоцены представляют собой комплексы переходных металлов с цикlopентадиенильными, инденильными и флуоренильными группами [171]. Они нашли широкое применение в IV-ом поколении каталитических систем Циглера-Натта для ионно-координационной полимеризации [172, 173].

На основе экспериментальных исследований [174-178] кинетики процессов радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов и молекулярных характеристик образующихся полимеров, а также исследований, посвященных теоретическому квантово-химическому [177, 179-181] и кинетическому [182-186] моделированию данных процессов, сделано заключение, что в радикально-координационной полимеризации параллельно реализуются два канала формирования полимерных цепей – радикальный и координационный, из-за чего ее можно называть радикально-координационной полимеризацией. Установлено, что в полимеризации метилметакрилата с участием пероксида бензоила и ферроцена (по сравнению с полимеризацией метилметакрилата с участием только пероксида бензоила):

1. снижается молекулярная масса получаемого полиметилметакрилата, вместе с тем, средние молекулярные массы полимера увеличиваются с возрастанием конверсии метилметакрилата [175-177] (что наблюдается в процессах с обратимой деактивацией цепи);

2. увеличивается доля синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата [187] (что говорит о протекании реакций координационного роста цепи);

3. получается полиметилметакрилат, который является макроинициатором и проявляет активность при его добавлении к новым порциям мономера [178].

В процессах полимеризации метилметакрилата с участием пероксида бензоила и титаноцендихлорида [188] или цирконоцендихлорида [189] также наблюдается увеличение доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате.

Перспективы применения металлоценов в качестве активаторов акриловых клеев теоретически оценены в серии работ [190-192].

В работе [190] рассмотрен клей, состоящий из низкомолекулярного полиметилметакрилата, растворенного в органическом растворителе. Полиметилметакрилат получается в результате радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием иницирующей системы «пероксид бензоила + ферроцен». Получаемый полиметилметакрилат должен быть низкомолекулярным для обеспечения высокой текучести клея. Предполагается, что отверждение клея происходит в результате удаления растворителя. Показано, что получение клеевого полиметилметакрилата с невысокой молекулярной массой возможно при следующих условиях: начальная концентрация пероксида бензоила должна быть больше начальной концентрации ферроцена; процесс полимеризации должен проводиться при как можно более высокой температуре в рассмотренном диапазоне температур 313-353 К.

В работе [191] предложено в качестве основы клеев для склеивания изделий из полиметилметакрилата или полистирола использовать реакционные системы, которые состоят из соответствующих мономеров и макроинициаторов, образующихся в радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов. Проведена оценка активности макроинициаторов, под которой понималось отношение скорости полимеризации мономера в полимеризации с их участием к начальной концентрации мономера [192]. Рассмотрены полиметилметакрилатные и полистирольные макроинициаторы, образующиеся заранее в полимеризации с участием иницирующих систем «пероксид бензоила + ферроцен», «азобисизобутиронитрил + ферроцен», «пероксид бензоила + титаноцендихлорид», «азобисизобутиронитрил + титаноцендихлорид», и макроинициаторы, образующиеся *in situ* с участием ферроцена или титаноцендихлорида под действием УФ-излучения [191].

С помощью кинетического моделирования показано [191], что:

1. линейный вид временных зависимостей конверсии мономеров связан с протеканием полимеризации с участием макроинициатора по схеме Михаэлиса-Ментен (быстрая координация мономера к активному центру, медленная встройка мономера в полимерную цепь);

2. оптимальный с точки зрения наименьшего времени отверждения клей для изделий из полиметилметакрилата представляет собой либо реакционную систему, состоящую из метилметакрилата и титаноцендихлорида и облученную УФ-излучением, либо реакционную систему, состоящую из метилметакрилата и полистирольного макроинициатора, который получен с участием пероксида бензоила и ферроцена;

3. оптимальный с точки зрения наименьшего времени отверждения клей для изделий из полистирола представляет собой либо облученную УФ-излучением реакционную систему, состоящую из стирола и титаноцендихлорида, либо реакционную систему, состоящую из стирола и полиметилметакрилатного макроинициатора, который получен с участием пероксида бензоила и ферроцена.

В настоящее время металлоорганические соединения применяются в стандартной рецептуре акриловых клеев в качестве активаторов. В работе [191] показано, таким металлоорганическим соединением может выступать титаноцендихлорид. Иными словами, возможно создание технологии отверждения акрилового клея по механизму радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида.

Промышленное внедрение радикально-координационной полимеризации метилметакрилата требует разработки системы управления, позволяющей прогнозировать кинетические закономерности этого процесса. Данный прогноз при наличии у радикально-координационной полимеризации метилметакрилата сложного кинетического поведения невозможен без детального исследования причины этого поведения — механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Установление данного механизма и его детальный кинетический анализ является актуальной научной задачей.

Среди двух возможных способов реализации отверждения акрилового клея

по механизму радикально-координационной полимеризации (полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида и полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора) более предпочтителен второй способ. В этом способе из-за продолжения безобрывного координационного роста цепи на высокомолекулярных компонентах макроинициатора должен получаться более высокомолекулярный полиметилметакрилат, чем при радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида. Это должно способствовать повышению модуля упругости и понижению ползучести клеевого соединения. Таким образом, для повышения практической значимости данного диссертационного исследования целесообразно в рамках него оценить кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различных условиях этого процесса (различных условиях синтеза макроинициатора и температуре отверждения клея). Эти закономерности позволят в дальнейшем подбирать условия синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающие максимальное содержание в нем координационных активных центров, и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора.

Разработка оптимальной рецептуры акрилового клея, отверждаемого путем радикально-координационной полимеризации, невозможна без понимания кинетических закономерностей этого процесса и их первопричины – а именно, механизма каталитического действия металлоценов. Обоснование данного механизма на основе кинетического моделирования и его анализ, позволяющий в том числе проверить возможность редукции (сокращения) этого механизма, является актуальной научной задачей.

Объектом данного исследования стала радикально-координационная полимеризация метилметакрилата, которая может использоваться как процесс отверждения акрилового клея. Предмет данного исследования – механизм каталитического действия титаноцендихлорида в данном процессе.

С фундаментальной точки зрения выбор объекта исследования объясняется тем, что ранее детально моделировалась кинетика радикально-координационной полимеризации с участием металлоцена только одного типа – ферроцена [185, 186], и поэтому в понимании кинетики радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов других типов существует пробел. С практической точки зрения выбор объекта исследования объясняется тем, что любая добавка (в том числе добавка металлоценов) в процесс синтеза прозрачного полимера может ухудшить его оптические свойства, а среди всех областей применения полиметилметакрилата оптические свойства наименее важны для акрилового клея.

Таким образом целью данной работы является обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие задачи:

1. обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с помощью кинетической модели;

2. проведение кинетического анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, выделение наиболее значимых реакций этого механизма и его редукция на основе кинетического анализа;

3. оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, редукция параметров кинетической модели до минимально необходимых для описания экспериментальных данных;

4. установление кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

ГЛАВА 2 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА

В главе 2 представлено решение 1-ой, 2-ой и 3-ей задач диссертации, включающих в себя:

1. построение кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида;

2. обоснование в результате решения обратной кинетической задачи механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, предполагаемого по итогам квантово-химических расчетов; идентификация температурных зависимостей констант скоростей данного процесса;

3. установление значимости отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата для общей кинетики данного процесса на основе анализа интервалов неопределенности параметров температурных зависимостей констант скоростей реакций;

4. установление значимости отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе сравнения скоростей отдельных реакций;

5. редукцию механизма каталитического действия титаноцендихлорида (исключение из механизма незначимых реакций по результатам кинетического анализа);

6. оценку неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в результате аналитического решения системы уравнений кинетической модели с учетом ее упрощения.

2.1 Обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования

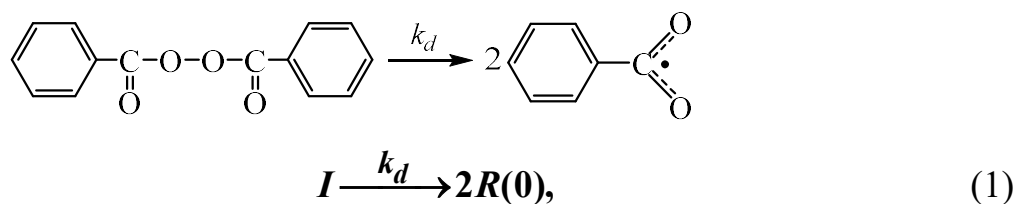
Расчетные временные зависимости концентраций компонентов реакционной системы $[c]$, конверсии метилметакрилата U , среднечисленной молекулярной массы M_n , среднемассовой молекулярной массы M_w и коэффициента полидисперсности PD полиметилметакрилата жестко детерминированы (другим словом определены) уравнениями кинетической модели, температурными зависимостями констант скоростей реакций и значениями начальных концентраций компонентов реакционной системы. Уравнения кинетической модели, в свою очередь, при традиционном способе записи этих уравнений по закону действующих масс жестко детерминированы механизмом, на основе которого эти уравнения записываются. Отсюда следует, что расчетные временные зависимости $[c]$, U , M_n , M_w и PD детерминированы, хоть уже и не жестко, механизмом химического процесса (не жестко, так как значения констант скоростей влияют на форму этих временных зависимостей). Отсюда также следует, что данную детерминированность можно развернуть «в обратную сторону». Только при этом использовать не расчетные временные зависимости, а экспериментальные временные зависимости. То есть на основе экспериментальных временных зависимостей $[c]$, U , M_n , M_w и PD попытаться определить механизм рассматриваемого процесса. Подобная задача называется обратной кинетической задачей. К сожалению, детерминированность «в обратную сторону» весьма условная. Это связано с погрешностью и неполнотой экспериментальных данных. То есть решение обратной кинетической задачи обладает неопределенностью, при которой разные механизмы процесса подходят для описания экспериментальных данных. В этих условиях наиболее выигрышной является комплексная стратегия, при которой механизм химического процесса обосновывается несколькими независимыми путями, например, и в результате кинетического, и в результате квантово-химического моделирования.

По причине всего вышесказанного в п. 2.1 предполагаемым механизмом каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата выбран механизм, уже обоснованный квантово-химически в работе [193]. На его основе в п. 2.1 записаны уравнения кинетической модели, после чего решена обратная кинетическая задача. Успешное решение обратной кинетической задачи означает подтверждение этого предполагаемого механизма (то есть в терминах данной работы обоснование механизма).

В механизм радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, использованный для кинетического моделирования вошли реакции (1)–(18). Реакции (1)–(6) – это реакции свободнорадикальной полимеризации [194–199]. Под ними приведены температурные зависимости констант скоростей реакций, параметры которых были взяты из литературных источников [194–199]. Реакции (7)–(18) записаны на основе результатов квантово-химических расчетов из работы [193]. Под каждой реакцией показано ее условное обозначение в удобном для моделирования виде.

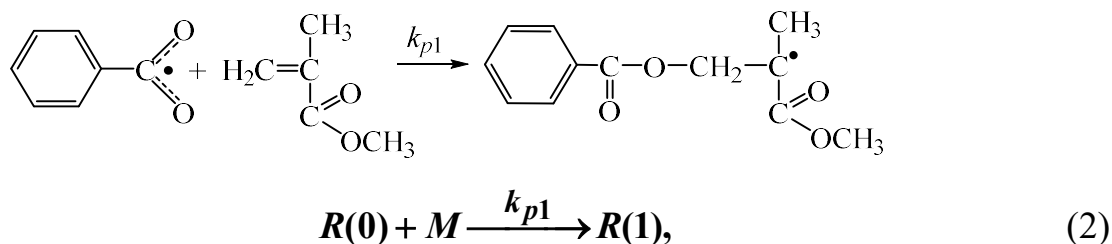
Таким образом, в механизм радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида вошли следующие реакции.

1. Распад инициатора на свободные радикалы:



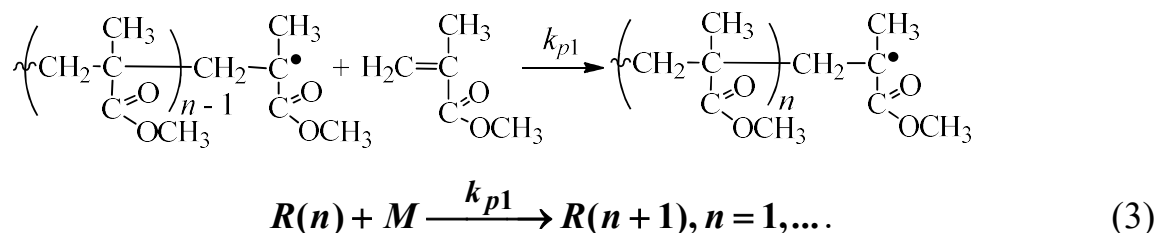
эффективность инициирования $f_0 = 1$ [194], $k_d = 1.18 \cdot 10^{14} e^{-125450/(RT)}$, 1/с [195].

2. Присоединение молекулы метилметакрилата к свободному радикалу:

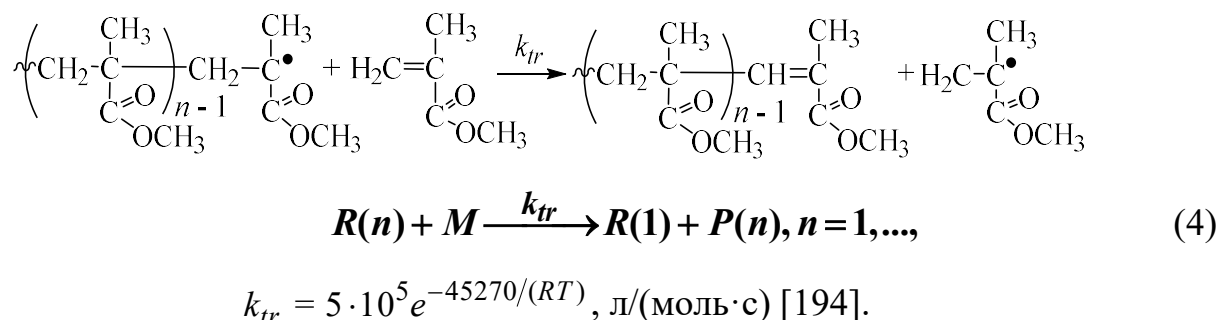


$k_{p1} = 2.67 \cdot 10^6 e^{-22360/(RT)}$, л/(моль·с) [196].

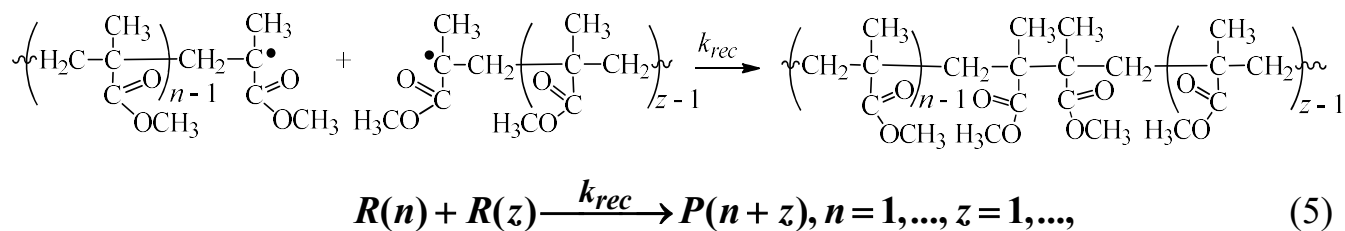
3. Рост цепи:



4. Передача цепи на метилметакрилат:

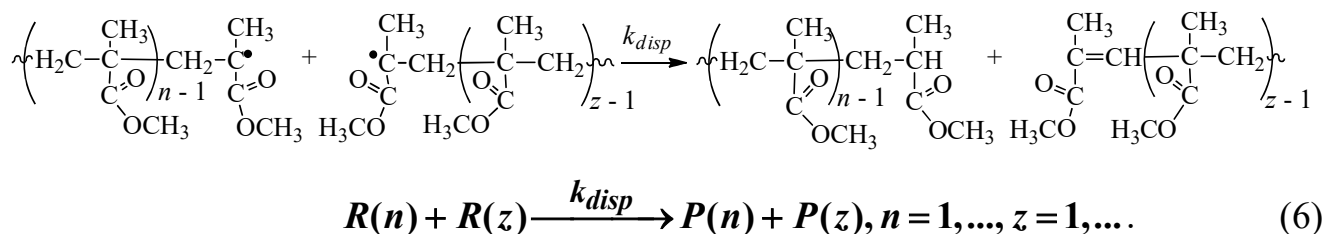


5. Рекомбинация радикально растущих цепей:

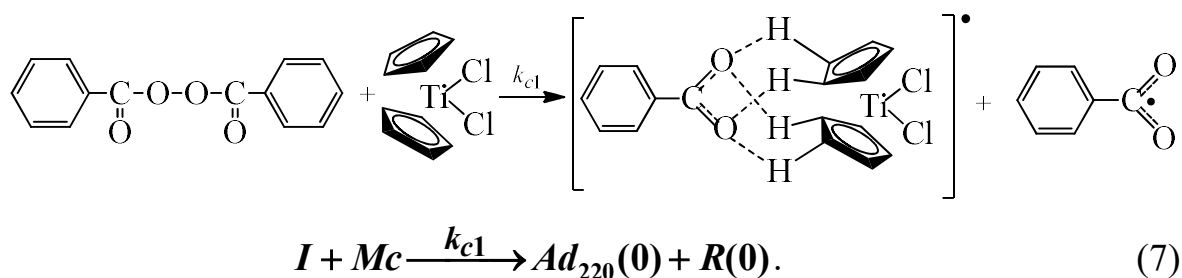


$$k_{rec0} + k_{disp0} = 3.74 \cdot 10^8 e^{-5600/(RT)}, \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad \frac{k_{rec0}}{k_{disp0}} = 3.96 \cdot 10^{-4} e^{2060/T} \text{ [197-199]}.$$

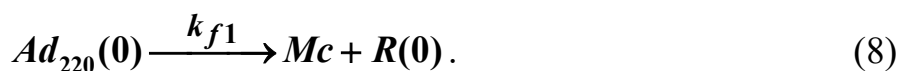
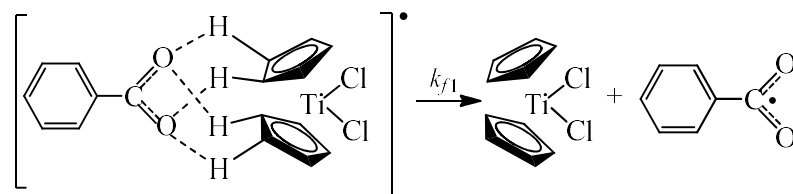
6. Диспропорционирование радикально растущих цепей:



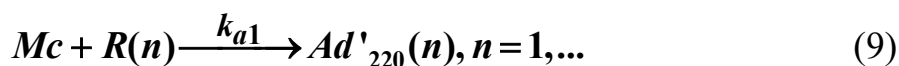
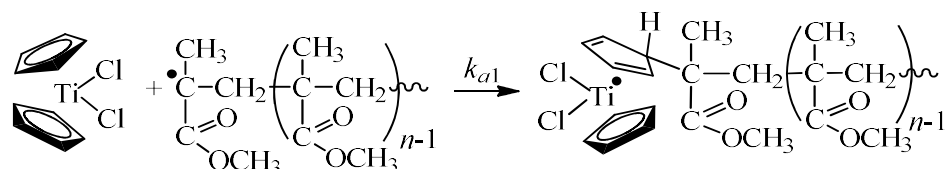
7. Взаимодействие пероксида бензоила с титаноцендихлоридом с образованием свободного радикала и аддукта $Ad_{220}(0)$:



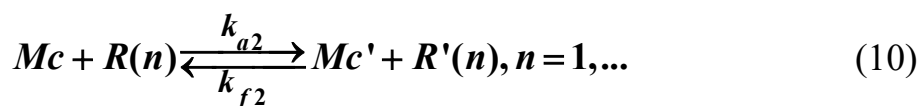
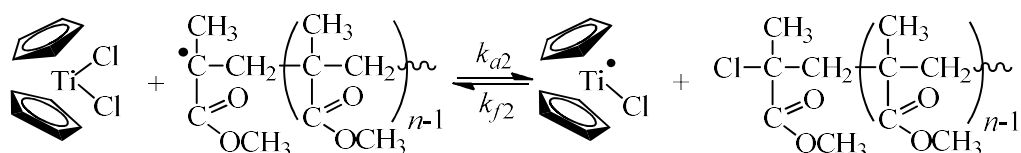
8. Распад аддукта $Ad_{220}(0)$:



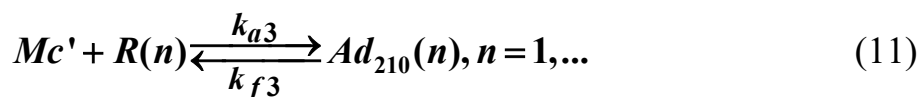
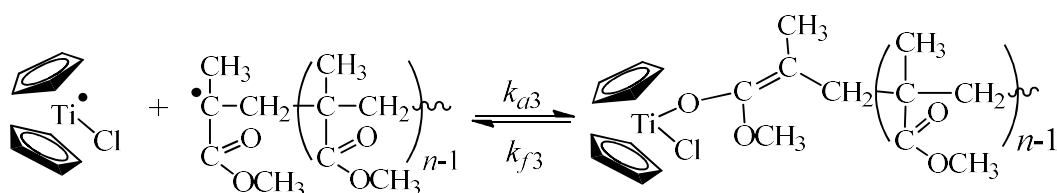
9. Образование аддукта $Ad'_{220}(n)$:



10. Обратимый перенос атома хлора от молекулы титаноцендихлорида Mc к радикально растущей цепи по механизму ATRP:



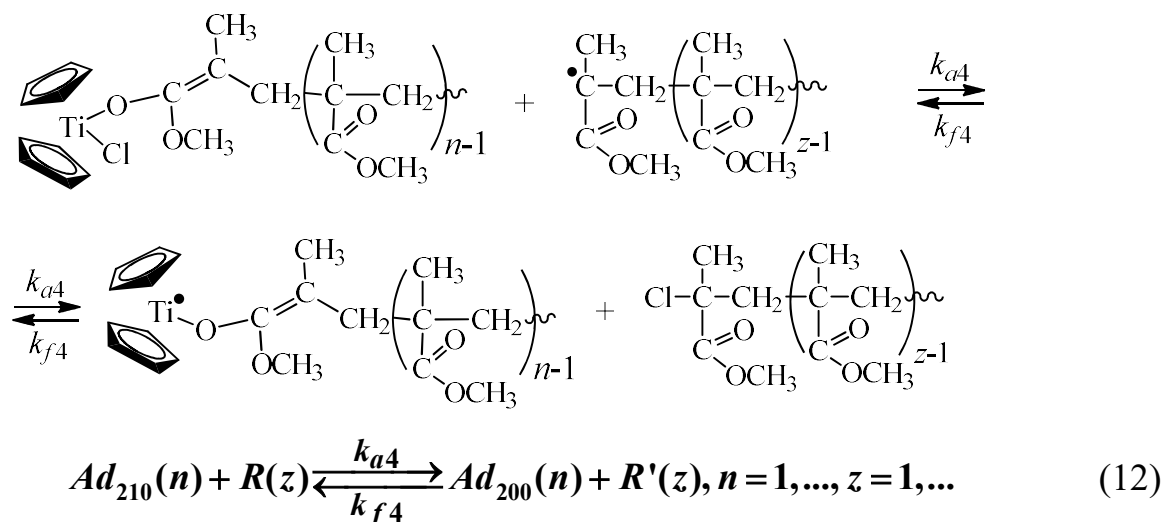
11. Обратимое взаимодействие радикально растущей цепи с активатором¹² Mc' по механизму OMRP¹³:



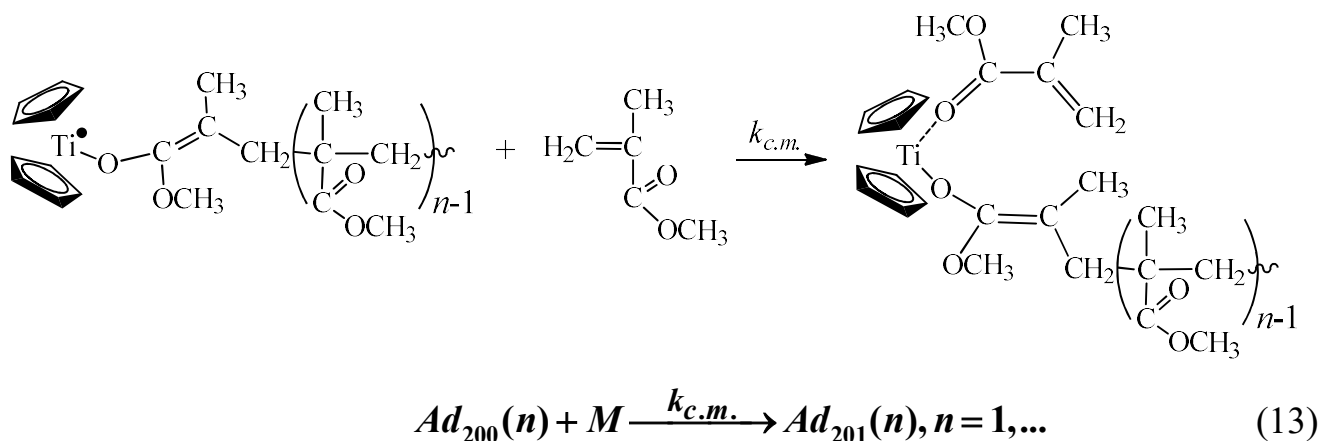
¹² Термин активатор в отношении Mc' применяется, поскольку это соединение служит активатором в реакциях ATRP механизма, то есть обратимо отщепляет атом хлора от спящей цепи, делая ее радикально растущей цепью.

¹³ OMRP – радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, в которой радикально растущие цепи обратимо рекомбинируют с комплексами переходных металлов.

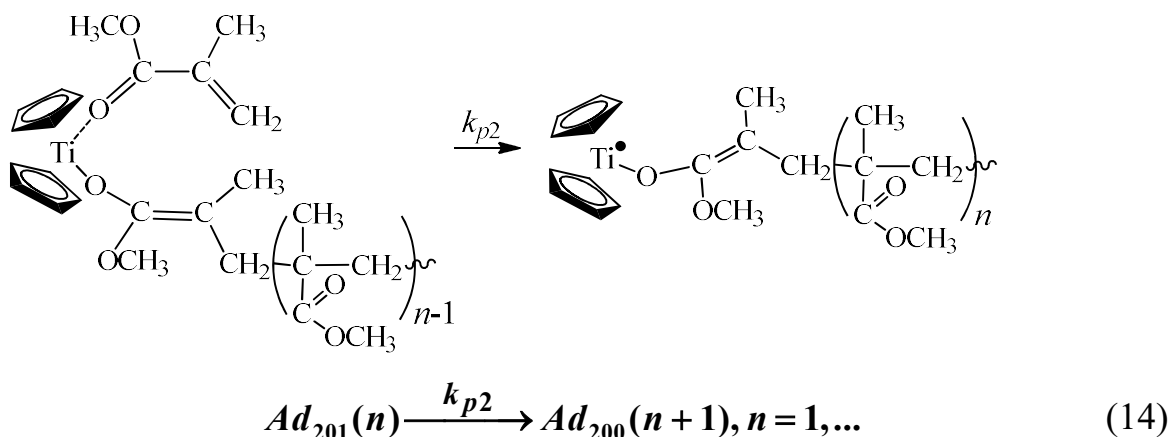
12. Обратимый перенос атома хлора от аддукта $Ad_{210}(n)$ к радикально растущей цепи по механизму ATRP:



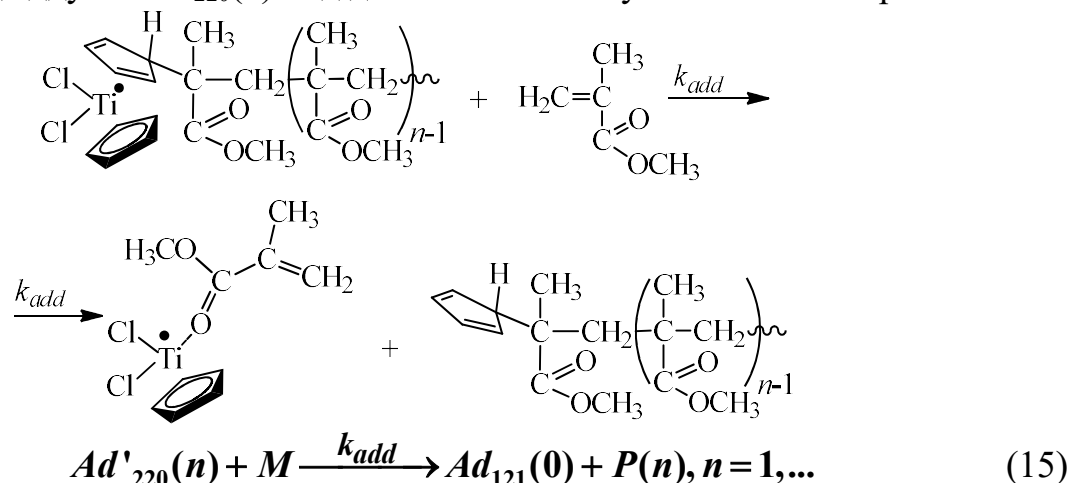
13. Координация молекулы мономера по атому титана в аддукте $Ad_{200}(n)$, т.е. образование координационного активного центра $Ad_{201}(n)$:



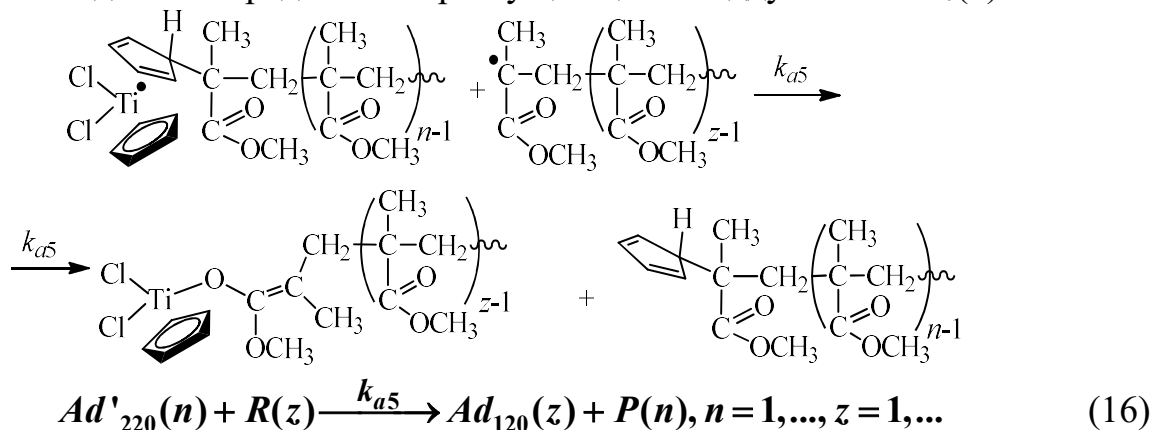
14. Координационный рост цепи на активном центре $Ad_{201}(n)$ за счет присоединения скоординированной молекулы мономера к полимерной цепи в сфере атома титана:



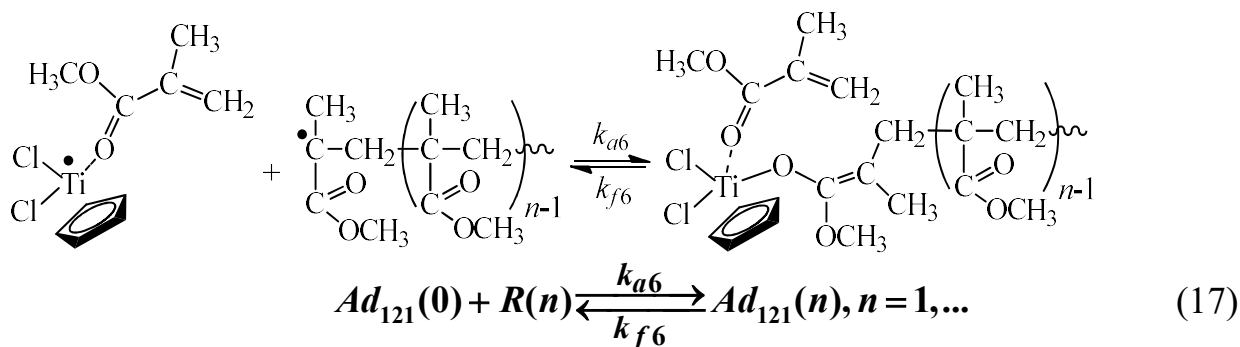
15. Распад аддукта $Ad'_{220}(n)$ под действием молекулы метилметакрилата:



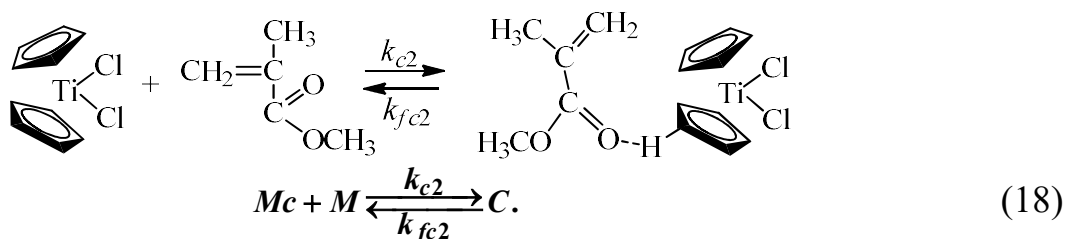
16. Взаимодействие радикально растущей цепи с аддуктом $Ad'_{220}(n)$:



17. Обратимое взаимодействие радикально растущей цепи с аддуктом $Ad_{121}(0)$ по механизму OMRP:



18. Обратимое взаимодействие титаноцендихлорида Mc с метилметакрилатом с образованием неактивного комплекса C :



Здесь n, z – степени полимеризации; k – константа скорости реакции; M – молекула метилметакрилата; C – комплекс титаноцендихлорида с метилметакрилатом; Ad_{abc} – аддукт, содержащий в своем составе титаноцендихлорид или его фрагмент (в индексе этого аддукта a – количество цикlopентадиенильных колец в составе аддукта; b – количество атомов хлора в составе аддукта; c – количество скоординированных молекул метилметакрилата в составе аддукта).

На основе механизма, включающего реакции (1)-(18), по закону действующих масс была записана следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Mc]}{dt} = & -k_{c1}[I][Mc] - k_{a1} \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - k_{a2} \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)][Mc] + \\ & + k_{f2} \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)][Mc] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Mc']}{dt} = & k_{a2}[Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f2}[Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a3}[Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + \\ & + k_{f3} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)], \end{aligned}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[M][Mc] - k_{fc2}[C],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & -k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1} \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)][M] - k_{tr} \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)][M] - k_{c.m.} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)][M] - \\ & - k_{add} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)][M] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C], \end{aligned}$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] + k_{c1}[I][Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R(1)]}{dt} = & k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}[R(1)][M] - k_{tr}[R(1)][M] + k_{tr}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - \\ & - k_{rec}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{disp}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a1}[R(1)][Mc] - k_{a2}[R(1)][Mc] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +k_{f_2}[R'(1)][Mc'] - k_{a_3}[R(1)][Mc'] + k_{f_3}[Ad_{210}(1)] - k_{a_4}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + \\
& +k_{f_4}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)] - k_{a_5}[R(1)][Ad'_{220}(0)] - \\
& -k_{a_6}[Ad_{121}(0)][R(1)] + k_{f_6}[Ad_{121}(1)],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[R(n)]}{dt} & = k_{p_1}[R(n-1)][M] - k_{p_1}[R(n)][M] - k_{tr}[R(n)][M] - \\
& -k_{rec}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{disp}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a_1}[R(n)][Mc] - k_{a_2}[R(n)][Mc] + \\
& +k_{f_2}[R'(n)][Mc'] - k_{a_3}[R(n)][Mc'] + k_{f_3}[Ad_{210}(n)] - k_{a_4}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + \\
& +k_{f_4}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)] - k_{a_5}[R(n)][Ad'_{220}(0)] - \\
& -k_{a_6}[Ad_{121}(0)][R(n)] + k_{f_6}[Ad_{121}(n)], n \geq 2,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[R'(n)]}{dt} & = k_{a_2}[Mc][R(n)] - k_{f_2}[Mc'][R'(n)] + k_{a_4}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - \\
& -k_{f_4}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)], n \geq 1,
\end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c_1}[I][Mc] - k_{f_1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d[Ad'_{220}(n)]}{dt} = k_{a_1}[Mc][R(n)] - k_{a_5}[Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{add}[Ad'_{220}(n)][M], n \geq 1,$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[Ad_{210}(n)]}{dt} & = k_{a_3}[Mc'][R(n)] - k_{f_3}[Ad_{210}(n)] - k_{a_4}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + \\
& +k_{f_4}[Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)], n \geq 1,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[Ad_{200}(n)]}{dt} & = k_{a_4}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f_4}[Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{c.m.}[Ad_{200}(n)][M] + \\
& +k_{p_2}[Ad_{201}(n-1)], n \geq 1,
\end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{201}(n)]}{dt} = k_{c.m.}[Ad_{200}(n)][M] - k_{p_2}[Ad_{201}(n)], n \geq 1,$$

$$\frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = k_{add} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)][M] - k_{a6}[Ad_{121}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f6} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{120}(n)]}{dt} = k_{a5}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)], n \geq 1,$$

$$\frac{d[Ad_{121}(n)]}{dt} = k_{a6}[Ad_{121}(0)][R(n)] - k_{f6}[Ad_{121}(n)], n \geq 1,$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P(n)]}{dt} = & k_{tr}[R(n)][M] + \frac{1}{2} k_{rec} \sum_{z=1}^{n-1} [R(z)][R(n-z)] + k_{disp}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + \\ & + k_{a5}[Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{add}[Ad'_{220}(n)][M], n \geq 1. \end{aligned}$$

Далее были записаны уравнения, определяющие производящие функции Φ_i и моменты (нулевого μ_{i0} , первого μ_{i1} и второго μ_{i2} порядков) молекулярно-массового распределения для каждого высокомолекулярного компонента реакционной системы, концентрация которого встречается в этой системе дифференциальных уравнений (здесь i – шифр компонента реакционной системы, все значения шифров приведены в уравнениях ниже; последняя цифра в индексах моментов равна порядкам этих моментов):

$$\Phi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)], \mu_{10} = \sum_{n=1}^{\infty} [R(n)], \mu_{11} = \sum_{n=1}^{\infty} n [R(n)], \mu_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [R(n)],$$

$$\Phi'_1 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)], \mu'_{10} = \sum_{n=1}^{\infty} [R'(n)], \mu'_{11} = \sum_{n=1}^{\infty} n [R'(n)], \mu'_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [R'(n)],$$

$$\Phi'_{220} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)], \mu'_{2200} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad'_{220}(n)], \mu'_{2201} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad'_{220}(n)],$$

$$\mu'_{2202} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad'_{220}(n)], \Phi_{210} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)], \mu_{2100} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{210}(n)],$$

$$\mu_{2101} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{210}(n)], \mu_{2102} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{210}(n)], \Phi_{200} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)],$$

$$\mu_{2000} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{200}(n)], \mu_{2001} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{200}(n)], \mu_{2002} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{200}(n)],$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{201} &= \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{201}(n)], \mu_{2010} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{201}(n)], \mu_{2011} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{201}(n)], \\
\mu_{2012} &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{201}(n)], \Phi_{120} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)], \mu_{1200} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{120}(n)], \\
\mu_{1201} &= \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{120}(n)], \mu_{1202} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{120}(n)], \Phi_{121} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)], \mu_{1210} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{121}(n)], \\
\mu_{1211} &= \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{121}(n)], \mu_{1212} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{121}(n)], \Phi_2 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [P(n)], \mu_{20} = \sum_{n=1}^{\infty} [P(n)], \\
\mu_{21} &= \sum_{n=1}^{\infty} n [P(n)], \mu_{22} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P(n)].
\end{aligned}$$

Система дифференциальных уравнений, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы, была переписана относительно производящих функций. Для этого использовано следующее вспомогательное соотношение.

Если в общем виде обозначить производящую функцию, как

$$\Phi = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)],$$

где $[c(n)]$ – концентрация высокомолекулярного компонента реакционной системы со степенью полимеризации n , то ее производная по времени будет равна

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] = \sum_{n=1}^{\infty} s^n \frac{d[c(n)]}{dt}.$$

В это уравнение вместо производной $[c(n)]$ по времени подставлялись правые части соответствующих уравнений из системы дифференциальных уравнений, записанной относительно концентраций компонентов реакционной системы (в зависимости от того, какой компонент в каждом конкретном случае обозначен как $[c(n)]$). После этой подстановки все слагаемые, содержащие переменную s (это фиктивная переменная, она не имеет физического смысла), переписывались через соответствующие производящие функции.

Например, процесс вывода уравнения для $d\Phi_{201}/dt$ выглядел следующим образом.

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi_{201}}{dt} &= \sum_{n=1}^{\infty} s^n \frac{d[Ad_{201}(n)]}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n (k_{c.m.}[Ad_{200}(n)][M] - k_{p2}[Ad_{201}(n)]) = \\ &= k_{c.m.} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)][M] - k_{p2} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{201}(n)] = k_{c.m.} \Phi_{200}[M] - k_{p2} \Phi_{201}.\end{aligned}$$

В итоге получилось уравнение

$$\frac{d\Phi_{201}}{dt} = k_{c.m.} \Phi_{200}[M] - k_{p2} \Phi_{201}.$$

После вывода аналогичных уравнений для других производных $d\Phi/dt$ получена следующая система уравнений.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\begin{aligned}\frac{d[Mc]}{dt} &= -k_{c1}[I][Mc] - k_{a1}\mu_{10}[Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - k_{a2}\mu_{10}[Mc] + \\ &+ k_{f2}\mu'_{10}[Mc'] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C],\end{aligned}$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - k_{a3}[Mc']\mu'_{10} + k_{f3}\mu_{2100},$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[M][Mc] - k_{fc2}[C],$$

$$\begin{aligned}\frac{d[M]}{dt} &= -k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}\mu_{10}[M] - k_{tr}\mu_{10}[M] - k_{c.m.}\mu_{2000}[M] - \\ &- k_{add}\mu'_{2200}[M] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C],\end{aligned}$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] + k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d\Phi_1}{dt} = sk_{p1}[R(0)][M] + k_{p1}(s-1)\Phi_1[M] - k_{tr}\Phi_1[M] + sk_{tr}\mu_{10}[M] -$$

$$-k_{rec}\Phi_1\mu_{10} - k_{disp}\Phi_1\mu_{10} - k_{a1}\Phi_1[Mc] - k_{a2}\Phi_1[Mc] +$$

$$+k_{f2}\Phi'_1[Mc'] - k_{a3}\Phi_1[Mc'] + k_{f3}\Phi_{210} - k_{a4}\Phi_1\mu_{2100} +$$

$$+k_{f4}\Phi'_1\mu_{2000} - k_{a5}\Phi_1[Ad'_{220}(0)] -$$

$$-k_{a6}[Ad_{121}(0)]\Phi_1 + k_{f6}\Phi_{121},$$

$$\frac{d\Phi'_1}{dt} = k_{a2}[Mc]\Phi_1 - k_{f2}[Mc']\Phi'_1 + k_{a4}\Phi_1\mu_{2100} - k_{f4}\Phi'_1\mu_{2000},$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc] - k_{f1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d\Phi'_{220}}{dt} = k_{a1}[Mc]\Phi_1 - k_{a5}\Phi'_{220}\mu_{10} - k_{add}\Phi'_{220}[M],$$

$$\frac{d\Phi_{210}}{dt} = k_{a3}[Mc']\Phi_1 - k_{f3}\Phi_{210} - k_{a4}\Phi_{210}\mu_{10} + k_{f4}\Phi_{200}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\Phi_{200}}{dt} = k_{a4}\Phi_{210}\mu_{10} - k_{f4}\Phi_{200}\mu'_{10} - k_{c.m.}\Phi_{200}[M] + k_{p2}s\Phi_{201},$$

$$\frac{d\Phi_{201}}{dt} = k_{c.m.}\Phi_{200}[M] - k_{p2}\Phi_{201},$$

$$\frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = k_{add}\mu'_{220}[M] - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f6}\mu_{1210},$$

$$\frac{d\Phi_{120}}{dt} = k_{a5}\Phi_1\mu'_{2200},$$

$$\frac{d\Phi_{121}}{dt} = k_{a6}[Ad_{121}(0)]\Phi_1 - k_{f6}\Phi_{121},$$

$$\frac{d\Phi_2}{dt} = k_{tr}\Phi_1[M] + \frac{1}{2}k_{rec}\Phi_1^2 + k_{disp}\Phi_1\mu_{10} + k_{a5}\Phi'_{220}\mu_{10} + k_{add}\Phi'_{220}[M].$$

Система дифференциальных уравнений, записанная относительно производящих функций, была переписана относительно моментов молекулярно-массового распределения компонентов реакционной системы. Для этого использованы следующие вспомогательные соотношения.

$$\Phi|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [c(n)] = \mu_0,$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial s} \Big|_{s=1} = \left(\frac{\partial}{\partial s} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \right) \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n s^{n-1} [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [c(n)] = \mu_1,$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \right) \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n-1) s^{n-2} [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n-1) [c(n)] = \mu_2 - \mu_1,$$

В общем виде дифференциальное уравнение, записанное относительно производящих функций, имеет следующий вид

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum_j a_j \Phi_j,$$

где j – порядковый номер слагаемого в уравнении, a_j – произведение множителей, не зависящих от переменной s . Справедливы следующие правила вывода уравнений, записанных относительно моментов молекулярно-массового распределения компонентов реакционной системы, из данного уравнения (путем одновременного преобразования левой и правой части этого уравнения).

1. Подстановка $s = 1$.

$$\left. \frac{d\Phi}{dt} \right|_{s=1} = \sum_j a_j \Phi_j \Big|_{s=1},$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \sum_j a_j \mu_{0j}.$$

2. Взятие первой производной по s и затем подстановка $s = 1$.

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{d\Phi}{dt} \right) \right) \Big|_{s=1} = \left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\sum_j a_j \Phi_j \right) \right) \Big|_{s=1},$$

$$\left(\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s} \right) \right) \Big|_{s=1} = \left(\sum_j a_j \frac{\partial \Phi_j}{\partial s} \right) \Big|_{s=1},$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) = \sum_j a_j \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial s} \Big|_{s=1} \right),$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \sum_j a_j \mu_{j1},$$

3. Взятие второй производной по s и затем подстановка $s = 1$.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} \left(\frac{d\Phi}{dt} \right) \right) \Big|_{s=1} = \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} \left(\sum_j a_j \Phi_j \right) \right) \Big|_{s=1},$$

$$\left(\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \right) \right) \Big|_{s=1} = \left(\sum_j a_j \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial s^2} \right) \Big|_{s=1},$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \Big|_{s=1} \right) = \sum_j a_j \left(\frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial s^2} \Big|_{s=1} \right),$$

$$\frac{d(\mu_2 - \mu_1)}{dt} = \sum_j a_j (\mu_{j2} - \mu_{j1}),$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{d\mu_1}{dt} + \sum_j a_j (\mu_{j2} - \mu_{j1}),$$

Используя эти правила вывода уравнений, система дифференциальных уравнений, записанная относительно производящих функций, была переписана относительно моментов молекулярно-массового распределения компонентов реакционной системы.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Mc]}{dt} = & -k_{c1}[I][Mc] - k_{a1}\mu_{10}[Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - k_{a2}\mu_{10}[Mc] + \\ & + k_{f2}\mu'_{10}[Mc'] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C], \end{aligned}$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - k_{a3}[Mc']\mu'_{10} + k_{f3}\mu_{2100},$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[M][Mc] - k_{fc2}[C],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & -k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}\mu_{10}[M] - k_{tr}\mu_{10}[M] - k_{c.m.}\mu_{2000}[M] - \\ & - k_{add}\mu'_{2200}[M] - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C], \end{aligned}$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] + k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d\mu_{10}}{dt} = k_{p1}[R(0)][M] - k_{rec}\mu_{10}\mu_{10} - k_{disp}\mu_{10}\mu_{10} - k_{a1}\mu_{10}[Mc] - k_{a2}\mu_{10}[Mc] +$$

$$+ k_{f2}\mu'_{10}[Mc'] - k_{a3}\mu_{10}[Mc'] + k_{f3}\mu_{2100} - k_{a4}\mu_{10}\mu_{2100} +$$

$$+ k_{f4}\mu'_{10}\mu_{2000} - k_{a5}\mu_{10}[Ad'_{220}(0)] - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f6}\mu_{1210},$$

$$\frac{d\mu_{11}}{dt} = k_{p1}[R(0)][M] + k_{p1}\mu_{10}[M] - k_{tr}\mu_{11}[M] + k_{tr}\mu_{10}[M] -$$

$$- k_{rec}\mu_{11}\mu_{10} - k_{disp}\mu_{11}\mu_{10} - k_{a1}\mu_{11}[Mc] - k_{a2}\mu_{11}[Mc] +$$

$$+ k_{f2}\mu'_{11}[Mc'] - k_{a3}\mu_{11}[Mc'] + k_{f3}\mu_{2101} - k_{a4}\mu_{11}\mu_{2100} +$$

$$+ k_{f4}\mu'_{11}\mu_{2000} - k_{a5}\mu_{11}[Ad'_{220}(0)] -$$

$$- k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} + k_{f6}\mu_{1211},$$

$$\frac{d\mu_{12}}{dt} = \frac{d\mu_{11}}{dt} + 2k_{p1}\mu_{11}[M] - k_{tr}(\mu_{12} - \mu_{11})[M] -$$

$$- k_{rec}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} - k_{disp}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} - k_{a1}(\mu_{12} - \mu_{11})[Mc] -$$

$$- k_{a2}(\mu_{12} - \mu_{11})[Mc] + k_{f2}(\mu'_{12} - \mu'_{11})[Mc'] - k_{a3}(\mu_{12} - \mu_{11})[Mc'] +$$

$$+ k_{f3}(\mu_{2102} - \mu_{2101}) - k_{a4}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} +$$

$$+ k_{f4}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000} - k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})[Ad'_{220}(0)] -$$

$$- k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) + k_{f6}(\mu_{1212} - \mu_{1211}),$$

$$\frac{d\mu'_{10}}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} + k_{a4}\mu_{10}\mu_{2100} - k_{f4}\mu'_{10}\mu_{2000},$$

$$\frac{d\mu'_{11}}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{11} - k_{f2}[Mc']\mu'_{11} + k_{a4}\mu_{11}\mu_{2100} - k_{f4}\mu'_{11}\mu_{2000},$$

$$\frac{d\mu'_{12}}{dt} = \frac{d\mu'_{11}}{dt} + k_{a2}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f2}[Mc'](\mu'_{12} - \mu'_{11}) +$$

$$+ k_{a4}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} - k_{f4}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000},$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc] - k_{f1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d\mu'_{2200}}{dt} = k_{a1}[Mc]\mu_{10} - k_{a5}\mu'_{2200}\mu_{10} - k_{add}\mu'_{2200}[M],$$

$$\frac{d\mu'_{2201}}{dt} = k_{a1}[Mc]\mu_{11} - k_{a5}\mu'_{2201}\mu_{10} - k_{add}\mu'_{2201}[M],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu'_{2202}}{dt} &= \frac{d\mu'_{2201}}{dt} + k_{a1}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a5}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})\mu_{10} - \\ &- k_{add}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})[M], \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_{2100}}{dt} = k_{a3}[Mc']\mu_{10} - k_{f3}\mu_{2100} - k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10} + k_{f4}\mu_{2000}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2101}}{dt} = k_{a3}[Mc']\mu_{11} - k_{f3}\mu_{2101} - k_{a4}\mu_{2101}\mu_{10} + k_{f4}\mu_{2001}\mu'_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2102}}{dt} &= \frac{d\mu_{2101}}{dt} + k_{a3}[Mc'](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f3}(\mu_{2102} - \mu_{2101}) - \\ &- k_{a4}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} + k_{f4}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_{2000}}{dt} = k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10} - k_{f4}\mu_{2000}\mu'_{10} - k_{c.m.}\mu_{2000}[M] + k_{p2}\mu_{2010},$$

$$\frac{d\mu_{2001}}{dt} = k_{a4}\mu_{2101}\mu_{10} - k_{f4}\mu_{2001}\mu'_{10} - k_{c.m.}\mu_{2001}[M] + k_{p2}(\mu_{2011} + \mu_{2010}),$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2002}}{dt} &= \frac{d\mu_{2001}}{dt} + k_{a4}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} - k_{f4}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10} - \\ &- k_{c.m.}(\mu_{2002} - \mu_{2001})[M] + k_{p2}(\mu_{2012} + \mu_{2011}), \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_{2010}}{dt} = k_{c.m.}\mu_{2000}[M] - k_{p2}\mu_{2010},$$

$$\frac{d\mu_{2011}}{dt} = k_{c.m.}\mu_{2001}[M] - k_{p2}\mu_{2011},$$

$$\frac{d\mu_{2012}}{dt} = \frac{d\mu_{2011}}{dt} + k_{c.m.}(\mu_{2002} - \mu_{2001})[M] - k_{p2}(\mu_{2012} - \mu_{2011}),$$

$$\frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = k_{add}\mu'_{220}[M] - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f6}\mu_{1210},$$

$$\frac{d\mu_{1200}}{dt} = k_{a5}\mu_{10}\mu'_{2200},$$

$$\frac{d\mu_{1201}}{dt} = k_{a5}\mu_{11}\mu'_{2200},$$

$$\frac{d\mu_{1202}}{dt} = \frac{d\mu_{1201}}{dt} + k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{2200},$$

$$\frac{d\mu_{1210}}{dt} = k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - k_{f6}\mu_{1210},$$

$$\frac{d\mu_{1211}}{dt} = k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} - k_{f6}\mu_{1211},$$

$$\frac{d\mu_{1212}}{dt} = \frac{d\mu_{1211}}{dt} + k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f6}(\mu_{1212} - \mu_{1211}),$$

$$\frac{d\mu_{20}}{dt} = k_{tr}\mu_{10}[M] + \frac{1}{2}k_{rec}\mu_{10}\mu_{10} + k_{disp}\mu_{10}\mu_{10} + k_{a5}\mu'_{2200}\mu_{10} + k_{add}\mu'_{2200}[M],$$

$$\frac{d\mu_{21}}{dt} = k_{tr}\mu_{11}[M] + k_{rec}\mu_{11}\mu_{10} + k_{disp}\mu_{11}\mu_{10} + k_{a5}\mu'_{2201}\mu_{10} + k_{add}\mu'_{2201}[M],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{22}}{dt} = & \frac{d\mu_{21}}{dt} + k_{tr}(\mu_{12} - \mu_{11})[M] + \frac{1}{2}k_{rec}(\mu_{11}\mu_{11} + (\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10}) + \\ & + k_{disp}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} + k_{a5}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})\mu_{10} + k_{add}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})[M]. \end{aligned}$$

Численное решение данной системы уравнений позволяет определить временные зависимости всех входящих в нее переменных – концентраций низкомолекулярных веществ и моментов молекулярно-массового распределения высокомолекулярных веществ.

На основе этих временных зависимостей можно рассчитывать временные зависимости конверсии метилметакрилата U , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс и коэффициента полидисперсности PD полиметилметакрилата по следующим формулам:

$$U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0},$$

$$M_n = m \frac{\mu_{11} + \mu'_{11} + \mu_{21} + \mu'_{2201} + \mu_{2101} + \mu_{2001} + \mu_{2011} + \mu_{1201} + \mu_{1211}}{\mu_{10} + \mu'_{10} + \mu_{20} + \mu'_{2200} + \mu_{2100} + \mu_{2000} + \mu_{2010} + \mu_{1200} + \mu_{1210}},$$

$$M_w = m \frac{\mu_{12} + \mu'_{12} + \mu_{22} + \mu'_{2202} + \mu_{2102} + \mu_{2002} + \mu_{2012} + \mu_{1202} + \mu_{1212}}{\mu_{11} + \mu'_{11} + \mu_{21} + \mu'_{2201} + \mu_{2101} + \mu_{2001} + \mu_{2011} + \mu_{1201} + \mu_{1211}},$$

$$PD = M_w / M_n,$$

где $[M]_0 = 9.4$ моль/л – начальная концентрация метилметакрилата (далее все обозначения концентраций с нулевым индексом относятся к начальному моменту времени); m – относительная молекулярная масса метилметакрилата.

Все эти величины безразмерные, поэтому m – это именно относительная молекулярная масса метилметакрилата (отношение массы одной молекулы метилметакрилата к 1/12-ой части массы атома углерода), $m = 100$.

Знание временных зависимостей U , M_n , M_w и PD позволяет рассчитывать также конверсионные зависимости M_n , M_w и PD .

В случае нулевой концентрации титаноцендихлорида ($[Mc]_0 = 0$) разработанная кинетическая модель описывает свободнорадикальную полимеризацию метилметакрилата.

Модель констант скоростей бимолекулярных реакций с участием двух высокомолекулярных компонентов реакционной системы (модель, которая описывает гель-эффект) была взята из работы [200]. Согласно этой модели, расчет констант скоростей таких реакций проводится по следующим формулам:

$$k_{rec} = \frac{k_{rec0}}{k_{rec0} + k_{disp0}} G(k_{rec0} + k_{disp0}),$$

$$k_{disp} = \frac{k_{disp0}}{k_{rec0} + k_{disp0}} G(k_{rec0} + k_{disp0}),$$

$$k_{a4} = G(k_{a40}), \quad k_{f4} = G(k_{f40}), \quad k_{a5} = G(k_{a50}),$$

где

$$G(x) = \frac{1}{\frac{1}{x - k_{rd}} + \frac{1}{5.101 \cdot 10^9 e^{\frac{3211}{T}}} \left(M_w e^{1.676 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right)} - M_{w0} \right)} + k_{rd}, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

где индекс 0 обозначает величины в начальный момент времени.

Для расчета по формуле $G(x)$ используются следующие зависимости и величины, обладающие физическим смыслом.

Конверсионная зависимость доли свободного объема реакционной системы:

$$V_f = V_{f.m.} \left(\frac{1-U}{\rho_m} \right) \bigg/ \left(\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p} \right) + V_{f.p.} \left(\frac{U}{\rho_p} \right) \bigg/ \left(\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p} \right),$$

Температурные зависимости долей свободного объема метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно [200]:

$$V_{f.m.} = 0.025 + 0.001(T - 167), \quad V_{f.p.} = 0.025 + 0.00048(T - 378),$$

Температурные зависимости плотностей метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно [200]:

$$\rho_m = 968 - 1.15(T - 273.15), \text{ кг/м}^3, \quad \rho_p = 1212 - 0.845(T - 273.15), \text{ кг/м}^3.$$

Константа скорости реакционной диффузии, вызванной движением активного конца радикально растущей цепи из-за реакции роста цепи:

$$k_{rd} = k_{p1}[M].$$

Перед решением обратной кинетической задачи адекватность температурных зависимостей констант скоростей реакций (1) – (6), взятых из литературных источников [194-199] и адекватность модели констант скоростей бимолекулярных реакций с участием двух высокомолекулярных компонентов реакционной системы из работы [200] были проверены с помощью тестового расчета по кинетической модели.

Для этого были рассчитаны временные зависимости конверсии метилметакрилата и конверсионные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата. Рассчитанные зависимости в пределах экспериментальной погрешности описывают соответствующие экспериментальные данные из двух источников:

1. данные, предоставленные лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (рис. 2.1);
2. данные, опубликованные в работах [201, 202] (рис. 2.2-2.4).

Это подтверждает адекватность констант скоростей реакций свободнорадикальной полимеризации, используемых в кинетической модели, и адекватность модели констант скоростей бимолекулярных реакций с участием двух высокомолекулярных компонентов реакционной системы.

Из этих источников использованы следующие типы зависимостей.

1. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (инициатор – азобисизобутиронитрил) при температуре $T = 323, 333, 343, 353$ К, начальной концентрации азобисизобутиронитрила $[I]_0 = 1$ и 3 ммоль/л (рис. 2.1).

2. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (инициатор – пероксид бензоила) при температуре $T = 323, 333, 343, 353$ К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л (рис. 2.2).

3. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (инициатор – азобисизобутиронитрил) при температуре $T = 323, 343, 363$ К, начальной концентрации азобисизобутиронитрила $[I]_0 = 15.5$ и 25.8 ммоль/л (рис. 2.3).

4. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе его синтеза свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата (инициатор – азобисизобутиронитрил) при температурах $T = 333$ и 343 К, начальной концентрации азобисизобутиронитрила $[I]_0 = 1$ ммоль/л (рис. 2.4).

При расчете кинетики полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила использовалась следующая температурная зависимость константы скорости распада инициатора и значение его эффективности [200]:

$$k_d = 2.8 \cdot 10^{15} e^{-\frac{130342}{RT}}, f = 0.43.$$

Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей, касающихся свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, представлено на рис. 2.1-2.4.

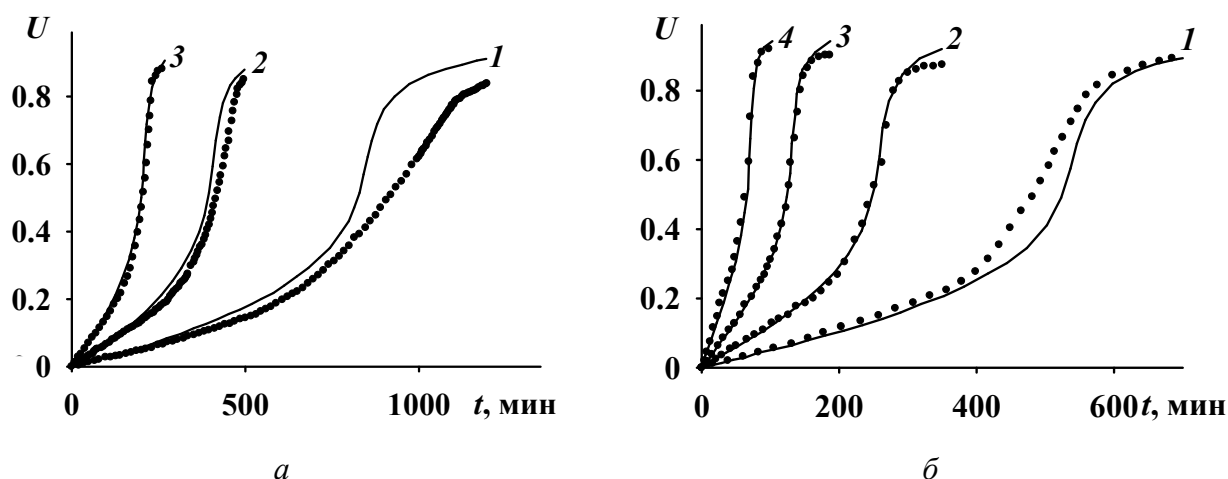


Рис. 2.1. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила; $[I]_0 = 1$ (а), 3 (б) ммоль/л; $T = 323$ (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К; точки – эксперимент (экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН), линии – расчет по модели

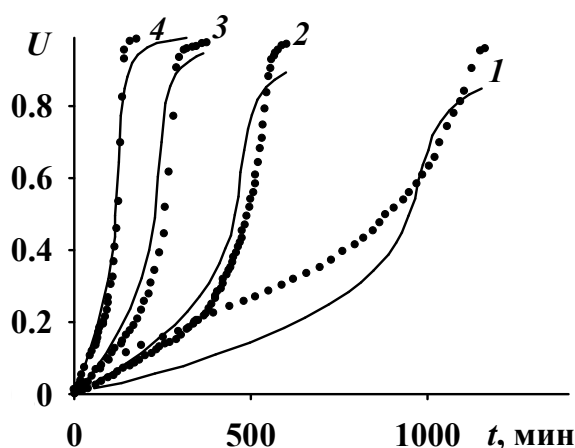


Рис. 2.2. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата с участием пероксида бензоила; $[I]_0 = 1$ ммоль/л; $T = 323$ (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К; точки – эксперимент [201], линии – расчет по модели

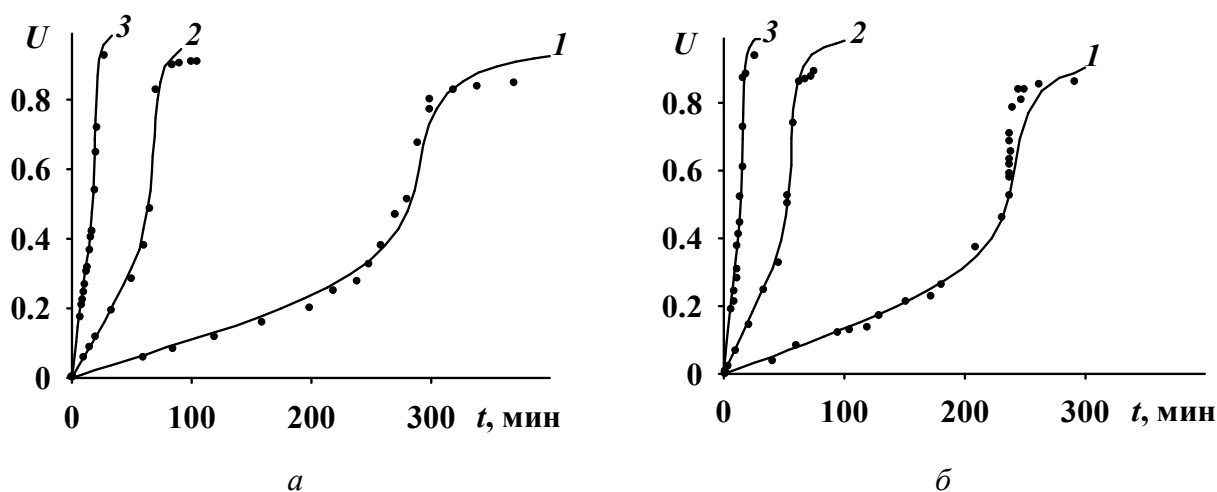


Рис. 2.3. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; $T = 323$ (1), 343 (2), 363 (3) К; точки – эксперимент [202], линии – расчет по модели

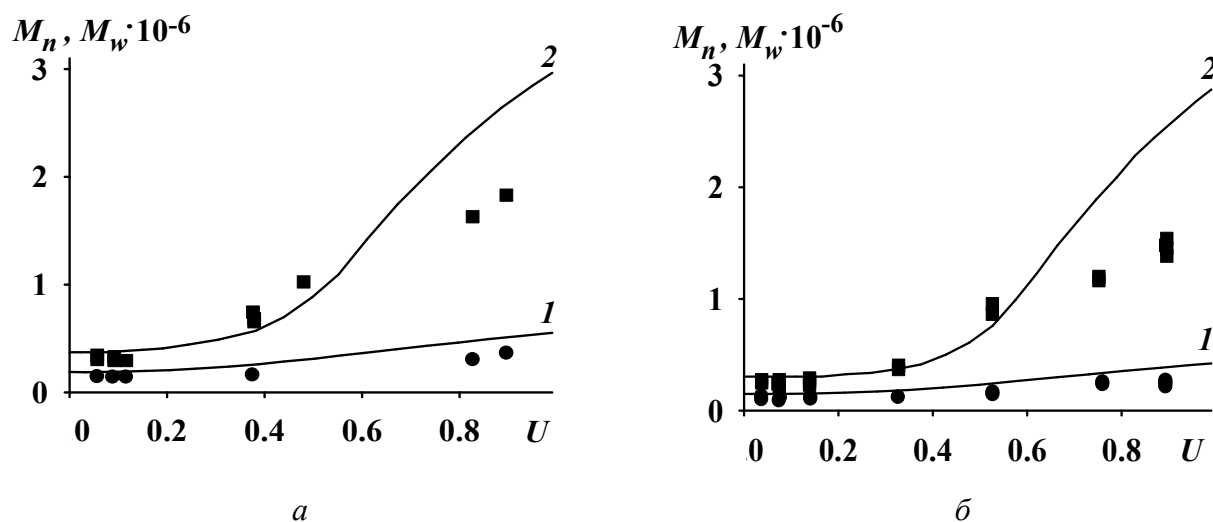


Рис. 2.4. Зависимости среднечисленной (1, ●) и среднемассовой (2, ■) молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила, от конверсии метилметакрилата; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; $T = 343$ К; точки – эксперимент [202], линии – расчет по модели

Для нахождения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций решена обратная кинетическая задача. Решение обратной кинетической задачи заключалось в определении такого набора параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций, при которых расхождение между рассчитанными по модели и экспериментальными данными было бы минимально и погрешность модели не превышала бы погрешности эксперимента.

Для решения обратной кинетической задачи использованы экспериментальные данные, опубликованные в работах [203, 204].

1. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) при температуре $T = 313, 323, 333, 343, 353$ К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л и начальной концентрации титаноцендихлорида $[Msc]_0 = 1$ ммоль/л.

2. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U при радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием

полиметилметакрилатного макроинициатора при температуре $T = 293$ К и начальном составе реакционной системы: макроинициатор – 3% масс., метилметакрилат – 97% масс. Макроинициатор синтезировали при температуре $T = 333$ К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальной концентрации титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л и отбирали при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$.

3. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе его синтеза радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида при температурах $T = 333$ и 343 К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л и начальной концентрации титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л.

Информация, касающаяся получения этих экспериментальных данных, представлена в табл. 2.1-2.4.

Таблица 2.1

Компоненты реакционной системы и их подготовка к полимеризации

Роль в полимеризации	Наименование соединения	Способ приготовления
Инициатор	пероксид бензоила	Дважды перекристаллизовывали из метанола и высушивали при 293 К в вакууме до постоянного веса.
Мономер	метилметакрилат	Дважды перегоняли в вакууме. Чистоту метилметакрилата контролировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.
Катализатор	титаноцендихлорид	Использовали титаноцендихлорид фирмы Aldrich без дополнительной очистки.

Таблица 2.2

Условия проведения полимеризации и контроля конверсии метилметакрилата

Реакционный сосуд	Дилатометр из молибденового стекла
Реакционный объем	5-7 см ³ (для исследования кинетики на низких конверсиях), 2 см ³ (для исследования кинетики на глубоких конверсиях).
Затворная жидкость	Метилметакрилат (для исследования кинетики на низких конверсиях), глицерин (для исследования кинетики на глубоких конверсиях).
Способ дегазации	Реакционную смесь предварительно вакуумировали до давления менее 1.33 Па.
Контроль температуры	Дилатометр термостатировали, точность контроля температуры ± 0.05 К.
Контроль конверсии метилметакрилата	Конверсию принимали пропорциональной изменению объема реакционной смеси.
Оценочное значение относительной погрешности экспериментальных данных о конверсии метилметакрилата	25%. Оценка сделана по аналогии с оценкой погрешности измерения конверсии мономера из статьи [205].

Таблица 2.3

Условия синтеза и очистки макроинициатора

Реакционный сосуд	Ампулы (реакционную систему после загрузки вакуумировали).
Концентрации реагентов при синтезе макроинициатора	Концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л, концентрация метилметакрилата $[M]_0 = 9.4$ моль/л.
Температура синтеза	333 К
Очистка инициатора	Макроинициатор выделялся при синтезе в виде отдельной фазы. Его 4-хратно пересаждали в этанол, затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре.
Состав реакционной системы при полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора	3 % масс. макроинициатора, 97 % масс. Метилметакрилата.

Условия анализа среднечисленных молекулярных масс полиметилметакрилата

Выделение и очистка полиметилметакрилата	Полиметилметакрилат растворяли в ацетоне и осаждали 10–15-кратным избытком этанола, затем 3-кратно переосаждали в ацетоне и хлороформе для очистки от остатков пероксида бензоила и титаноцендихлорида. Очищенный полиметилметакрилат сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 313 К.
Метод измерения молекулярной массы	Гель-проникающая хроматография на хроматографе Du Pont Instruments.
Тип хроматографических колонок	Колонки с микрогелем Shimadzu с размером пор $10^3 \div 10^6$ Å.
Калибровка хроматографа	Для калибровки использовался полистирольный стандарт с $PD \leq 1.2$.
Оценочное значение относительной погрешности экспериментальных данных о среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярной массе полиметилметакрилата	33.4% для M_n и 17.7% для M_w [206]

Решение обратной кинетической задачи осуществлялось методом Хука-Дживса¹⁴ [207] путем минимизации следующего функционала:

$$Z = \sum_j \left(\frac{U_j^c - U_j^e}{U_j^e} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{n,j}^c - M_{n,j}^e}{M_{n,j}^e} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{w,j}^c - M_{w,j}^e}{M_{w,j}^e} \right)^2,$$

где j – порядковый номер экспериментальной точки, e и c – индексы, отражающие экспериментальное и расчетное значения.

Сравнение экспериментальных и расчетных временных зависимостей U и конверсионных зависимостей M_n и M_w представлено на рис. 2.5 и 2.6.

¹⁴ Метод Хука-Дживса – это метод прямого поиска локального экстремума (в данном случае минимума) функции, состоящий из многократного циклического повторения двух этапов: 1. исследующего поиска (выбора направления смещения по каждой координате, которыми в данном случае являются значения констант скоростей); 2. поиск по образцу (движение вдоль вектора, заданного смещениями по каждой координате, пока функция уменьшается. Термин «прямой поиск» означает, что расчет опирается непосредственно на значение функции, а не на производную этой функции. Термин «функционал» используется, чтобы подчеркнуть, что значение Z определяется не в результате аналитического расчета, а в результате численного расчета по уравнениям кинетической модели.

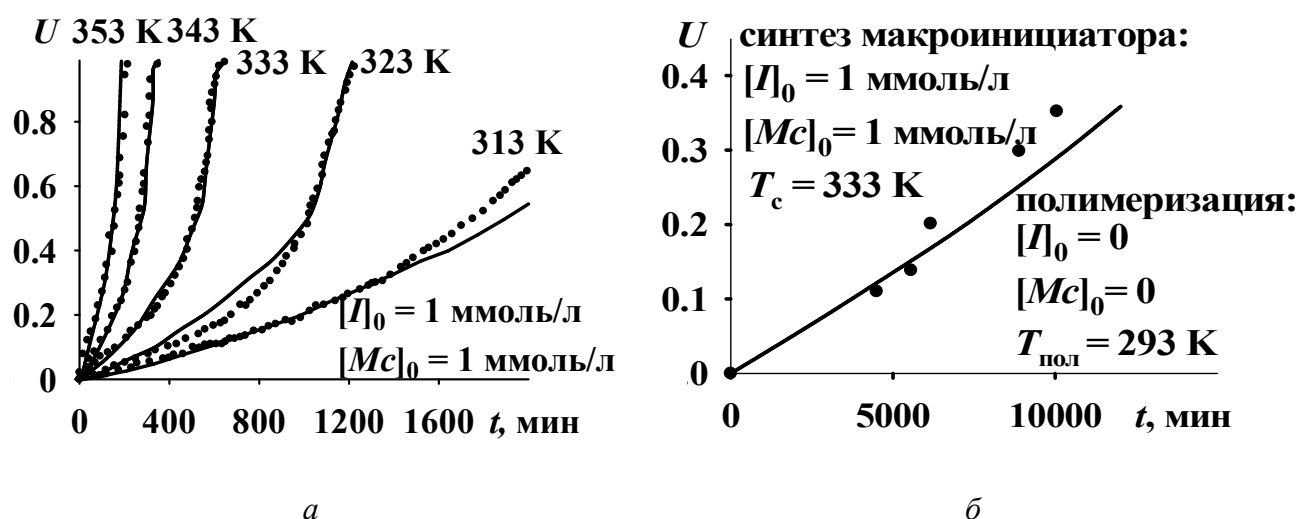


Рис. 2.5. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) (а) и в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора (б); отбор макроинициатора проводился при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; точки – эксперимент [203, 204], линии – расчет; условия процессов указаны на рисунке

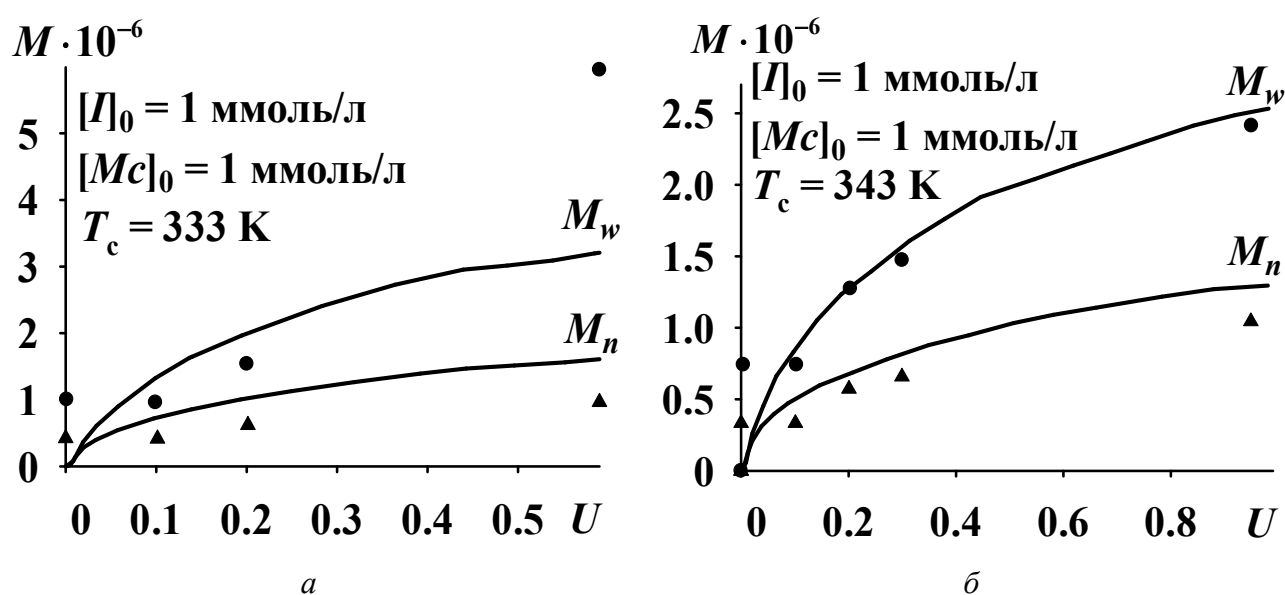


Рис. 2.6 Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе его синтеза радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида при температурах 333 К (а) и 343 К (б); точки – эксперимент [204], линии – расчет; условия процесса указаны на рисунке

Значения максимально допустимых средних абсолютных ошибок (mean absolute percentage error, MAPE) описания кинетической моделью экспериментальных данных в процентах не должны превышать относительных погрешностей экспериментальных данных, представленных в табл. 2.2 и 2.4. При выполнении этого условия точность кинетической модели можно признать удовлетворительной.

Получены следующие средние расчетные значения MAPE:

$$\delta_U = \frac{1}{J_U} \sum_j \left| \frac{U_j^c - U_j^e}{U_j^e} \right| \cdot 100\% = 11.9\%,$$

$$\delta_{M_n} = \frac{1}{J_{M,S}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^c - M_{n,j}^e}{M_{n,j}^e} \right| \cdot 100\% = 29.1\%,$$

$$\delta_{M_w} = \frac{1}{J_{M,S}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^c - M_{w,j}^e}{M_{w,j}^e} \right| \cdot 100\% = 7.0\%,$$

где δ_U – средняя абсолютная ошибка описания конверсии метилметакрилата в процентах; δ_{M_n} – средняя абсолютная ошибка описания среднечисленной молекулярной массы полиметилметакрилата в процентах; δ_{M_w} – средняя абсолютная ошибка описания среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата в процентах; J_U , J_{M_n} , J_{M_w} – суммарные количества точек на экспериментальных временных зависимостях конверсии метилметакрилата, конверсионных зависимостях среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата соответственно; j – порядковый номер экспериментальной точки.

Здесь при расчете δ_{M_n} и δ_{M_w} учитывались только экспериментальные значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного при температуре 343 К, (рис. 2.6, б) и не учитывались значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного при температуре 333 К (рис. 2.6, а). Это

связано с тем, что данные, представленные на рис. 2.6, б, получены напрямую в результате анализа методом гель-проникающей хроматографии (рассчитаны специализированным программным обеспечением, идущем в комплекте к хроматографу), а данные, представленные на рис. 2.6, а, пересчитаны вручную на основе молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата, измеренного методом гель-проникающей хроматографии. В этих условиях с учетом логарифмического масштаба оси абсцисс молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата погрешность ручного расчета среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата может быть существенно выше относительной экспериментальной погрешности классической гель-проникающей хроматографии. Поэтому учитывать экспериментальные данные, полученные в результате ручного пересчета, для оценки точности кинетической модели неправильно и эти данные не учитывались.

Поскольку средние абсолютные ошибки описания кинетической моделью экспериментальных данных в процентах не превышают максимально допустимых значений $\delta_U \leq 25\%$, $\delta_{M_n} \leq 33.4\%$, $\delta_{M_w} \leq 17.7\%$, точность кинетической модели признана удовлетворительной. Таким образом, механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, заложенный в модель, является кинетически обоснованным.

По каждому параметру температурных зависимостей констант скоростей реакций были определены интервалы неопределенности. Под интервалом неопределенности параметра понимается такой диапазон его изменения, в пределах которого выполняются неравенства $\delta_U \leq 25\%$, $\delta_{M_n} \leq 33.4\%$, $\delta_{M_w} \leq 17.7\%$ (при условии, что значения остальных параметров остаются неизменными). Значения параметров температурных зависимостей констант скоростей с учетом интервалов неопределенностей, нижняя (Δ^-) и верхняя (Δ^+) граница интервала неопределенности, а также оценка значимости каждого параметра модели приведены в табл. 2.5 и 2.6.

Предэкспоненциальные множители температурных зависимостей констант скоростей реакций и их интервалы неопределенности

Реакция	Предэкспоненциальный множитель A^*	Δ^- , %	Δ^+ , %	Значимость реакции
$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$	$4.61^{+2.68}_{-2.35} \cdot 10^8$	-51	+58	ЗР
$Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$	$1.63^{+2.92}_{-1.47} \cdot 10^9$	-90	+179	СЗР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$	$2.34 \cdot 10^{13}$	—	—	АНР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$	$5.04_{-4.94} \cdot 10^8$	-98	—	НЛР
$Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$	$2.13_{-2.08} \cdot 10^8$	-98	—	НЛР
$Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$	$1.06_{-1.05} \cdot 10^9$	-99	—	НЛР
$Ad_{210}(n) \xrightarrow{k_{f3}} Mc' + R(n)$	$1.97 \cdot 10^7$	—	—	АНР
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{200}(n) + R'(z)$	$8.72^{+6.97}_{-8.63} \cdot 10^{12}$	-99	+80	СЗР
$Ad_{200}(n) + R'(z) \xrightarrow{k_{f4}} Ad_{210}(n) + R(z)$	$1.10^{+9.45}_{-0.94} \cdot 10^8$	-85	+858	СЗР
$Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$	$1.37^{+0.96}_{-1.05} \cdot 10^3$	-77	+70	СЗР
$Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$	$7.37^{+1.25}_{-3.91} \cdot 10^2$	-53	+17	ЗР
$Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$	$2.65 \cdot 10^{11}$	—	—	АНР
$Ad'_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a5}} Ad_{120}(z) + P(n)$	$1.74 \cdot 10^{15}$	—	—	АНР
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{121}(n)$	$1.95 \cdot 10^9$	—	—	АНР
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{f6}} Ad_{121}(0) + R(n)$	$9.65 \cdot 10^8$	—	—	АНР
$Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$	$3.17^{+2.66}_{-1.68} \cdot 10^7$	-53	+84	ЗР
$Mc + M \xrightarrow{k_{fc2}} C$	$1.39_{-1.35} \cdot 10^{15}$	-97	—	НЛР

*размерность предэкспоненциального множителя: для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с).

Энергии активации реакций и их интервалы неопределенности

Реакция	Энергия активации E , Дж/моль	Δ^-	Δ^+	Значимость параметра
$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$	58920^{+1770}_{-590}	-1	+3	ЗР
$Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$	84660^{+5930}_{-5080}	-6	+7	СЗР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$	63990	-32	–	АНР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$	2000^{+11600}	–	+580	НЛР
$Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$	28150^{+10130}_{-12100}	-43	+36	НЛР
$Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$	16520^{+16520}_{-14700}	-89	+100	НЛР
$Ad_{210}(n) \xrightarrow{k_{f3}} Mc' + R(n)$	60810_{-23110}	-38	–	АНР
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{200}(n) + R'(z)$	46580^{+18630}_{-8850}	-19	+40	СЗР
$Ad_{200}(n) + R'(z) \xrightarrow{k_{f4}} Ad_{210}(n) + R(z)$	45710^{+5490}_{-13260}	-29	+12	СЗР
$Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$	19880^{+3780}_{-1390}	-7	+19	СЗР
$Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$	15260^{+1980}_{-460}	-3	+13	ЗР
$Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$	64730	–	–	АНР
$Ad'_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a5}} Ad_{120}(z) + P(n)$	82160_{-59980}	–	–	АНР
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{121}(n)$	42100	–	–	АНР
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{f6}} Ad_{121}(0) + R(n)$	42100	–	–	АНР
$Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$	67480^{+670}_{-1350}	-2	+1	ЗР
$Mc + M \xrightarrow{k_{fc2}} C$	134830^{+31010}_{-10790}	-8	+23	НЛР

В табл. 2.5 и 2.6 значения Δ^- и Δ^+ приведены в процентах от значения параметра, найденного в результате решения обратной кинетической задачи.

Например, $\Delta^- = -50\%$ означает, что значение параметра в нижней границе интервала неопределенности вдвое меньше значения этого параметра, найденного в результате решения обратной кинетической задачи. $\Delta^+ = +100\%$ означает, что значение параметра в верхней границе интервала неопределенности вдвое больше значения этого параметра, найденного в результате решения обратной кинетической задачи ($\Delta^+ = +200\%$ – втрое больше и т.д.). Прочерк в графе Δ^- означает, что $\Delta^- = -100\%$. Прочерк в графе Δ^+ означает, что $\Delta^+ \geq +900\%$.

Каждой реакции присвоена определенная категория значимости с точки зрения ее влияния на кинетику процесса. Чем выше значимость реакции, тем сильнее изменение параметров температурной зависимости ее константы скорости влияет на ход временных зависимостей конверсии метилметакрилата и конверсионных зависимостей среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата. То есть, чем выше значимость реакции, тем меньше должны быть интервалы неопределенности каждого из параметров температурной зависимости ее константы скорости. Категории значимости присваивались, исходя из значений интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей, так как преэкспоненциальные множители пропорциональны значениям констант скоростей реакций. Сравнение табл. 2.5 и 2.6 позволяет заключить, что учет интервалов неопределенности энергий активации при оценке значимости реакций оправдан, так как ширина интервала неопределенности предэкспоненциальных множителей температурных зависимостей констант скоростей реакций и энергий активации реакций коррелируют друг с другом.

Таким образом, в графе значимость реакции применяется следующая расшифровка аббревиатур.

1. АНР – абсолютно незначимая реакция. Предэкспоненциальные множители в температурных зависимостях констант скоростей таких реакций имеют следующие границы интервалов неопределенности:

$$\Delta^- = -100\%, +900\% \leq \Delta^+.$$

Варьирование предэкспоненциального множителя в широких пределах никак не влияет на вид временных зависимостей конверсии метилметакрилата и

конверсионных зависимостей молекулярных масс полиметилметакрилата. В широких пределах означает, что предэкспоненциальный множитель варьируется от нулевого значения до значения, которое более, чем на порядок, превышает найденное в результате решения обратной кинетической задачи. При нулевом значении предэкспоненциального множителя константа скорости реакции равна 0, то есть, можно считать, что эта реакция в реакционной системе не протекает.

2. НЛР – нелимитирующая реакция. Предэкспоненциальные множители в температурных зависимостях констант скоростей таких реакций имеют следующие границы интервалов неопределенности:

$$-99\% \leq \Delta^- < -90\%, +900\% \leq \Delta^+.$$

То есть важно, что эта реакция должна протекать, но не важно, с какой скоростью (за исключением сильно низких значений скорости). Такие реакции в кинетической схеме сосредоточены в основном в цепочке последовательных превращений, приводящих к образованию координационных активных центров (табл. 2.5).

3. СЗР – слабозначимая реакция. Предэкспоненциальные множители в температурных зависимостях констант скоростей таких реакций имеют следующие границы интервалов неопределенности:

$$-90\% \leq \Delta^- < -60\%, +100\% \leq \Delta \leq +900\%.$$

Достаточно выполнения хотя бы одного условия, чтобы реакция относилась к этой категории. То есть константы скоростей таких реакций и предэкспоненциальные множители констант скоростей таких реакций могут быть определены максимум с точностью до порядка.

4. ЗР – значимая реакция. Предэкспоненциальные множители в температурных зависимостях констант скоростей таких реакций имеют следующие границы интервалов неопределенности:

$$-60\% < \Delta^- < 0\%, 0\% \leq \Delta \leq +100\%.$$

Это наиболее значимые реакции. Константы скоростей таких реакций и предэкспоненциальные множители констант скоростей таких реакций могут быть

определены максимум с точностью от $0.6x$ до $2x$, где x – значение, найденное в результате решения обратной кинетической задачи.

В последнюю категорию реакций ЗР попали следующие три реакции.

1. Взаимодействие пероксида бензоила с титаноцендихлоридом $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$. Эта реакция значима, поскольку в ходе этой реакции из инициатора образуются дополнительные свободные радикалы (дополнительные по отношению к классической реакции распада инициатора), что существенно влияет на квазистационарную концентрацию радикально растущих цепей и, следовательно, на скорость радикального роста цепи и временные зависимости конверсии метилметакрилата. Кроме того, в свободнорадикальной полимеризации квазистационарная концентрация радикально растущих цепей обратнопропорциональна средним молекулярным массам полимера.

2. Координационный рост цепи $Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$. Эта реакция значима, поскольку ее скорость напрямую влияет на временные зависимости конверсии метилметакрилата и средние молекулярные массы полиметилметакрилата (поскольку координационный рост цепи безобрывный, с увеличением скорости координационного роста цепи средние молекулярные массы полиметилметакрилата должны возрастать).

3. Взаимодействие титаноцендихлорида с метилметакрилатом $Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$. Эта реакция значима, поскольку, как будет показано дальше в п. 2.2, большинство молекул титаноцендихлорида расходуется именно по этой реакции. Следовательно, скорость этой реакции во многом определяет временную зависимость концентрации титаноцендихлорида, а значит и временные зависимости реакций с его участием, временные зависимости концентраций аддуктов, определяющие квазистационарную концентрацию радикально растущих цепей и временную зависимость концентрации координационных активных центров.

Характерно, что в категорию ЗР не попали следующие типы реакций.

1. Реакции механизмов ATRP и OMRP, влияющие на квазистационарную концентрацию радикально растущих цепей.

2. Реакции, приводящие к образованию координационных активных центров.

В эти две группы реакций входят одни и те же реакции. Они формируют последовательную цепочку превращений. Эти реакции попали в категории СЗР и НЛР. Вероятно, это связано с тем, что их относительно много (по сравнению с реакциями, попавшими в категорию ЗР), и изменение скорости одной реакции слабо отражается на конечном результате (квазистационарной концентрации радикально растущих цепей и концентрации координационных активных центров).

С помощью кинетической модели обоснован механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. В основу использованной для этого кинетической модели заложены реакции свободнорадикальной полимеризации и реакции, обусловленные наличием в реакционной системе титаноцендихлорида. Последние включают в себя взаимодействие титаноцендихлорида Mc с молекулой пероксида бензоила I (ускорение распада инициатора), обратимое взаимодействие титаноцендихлорида Mc с молекулой метилметакрилата M (превращение титаноцендихлорида в неактивный комплекс C) и реакции титаноцендихлорида и продуктов его превращения с радикально растущими и спящими цепями. По большей мере в последнюю группу реакций входят реакции механизмов ATRP и OMRP, что и обуславливает возникновение спящих цепей в реакционной системе. Спящими цепями являются цепи с атомом хлора на конце (R') и аддукты $Ad_{210}(n)$. В классическом понимании реакции механизмов ATRP и OMRP должны влиять на квазистационарную концентрацию радикально растущих цепей в реакционной системе, оценка этого влияния представлена в п. 2.2. Однако в данной кинетической схеме радикально-координационной полимеризации реакции

механизмов ATRP и OMRP отвечают также за формирование координационных активных центров $Ad_{201}(n)$.

В результате решения обратной кинетической задачи установлены параметры температурных аррениусовских зависимостей всех констант скоростей реакций, обусловленных наличием в реакционной системе титаноцендихлорида. Адекватность построенной кинетической модели оценена на основе двухэтапной процедуры.

На первом этапе рассчитаны временные зависимости конверсии метилметакрилата и конверсионные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что рассчитанные зависимости адекватно описывают соответствующие экспериментальные зависимости. Таким образом, показано, что заложенные в кинетическую модель температурные зависимости констант скоростей реакций свободнорадикальной полимеризации и модель констант скоростей бимолекулярных реакций с участием двух высокомолекулярных компонентов реакционной системы адекватны.

На втором этапе показано, что средние абсолютные ошибки описания кинетической моделью экспериментальных данных о процессе радикально-координационной полимеризации в процентах

$$\delta_U = 11.9\%, \delta_{M_n} = 29.1\%, \delta_{M_w} = 7.0\%$$

не превышают максимально допустимых значений

$$\delta_U \leq 25\%, \delta_{M_n} \leq 33.4\%, \delta_{M_w} \leq 17.7\%.$$

В результате этой оценки точность кинетической модели признана удовлетворительной. Таким образом, механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, заложенный в модель, является кинетически обоснованным, а установленные в результате решения обратной кинетической задачи

температурные зависимости констант скоростей реакций также являются адекватными.

Рассмотренная кинетическая схема радикально-координационной полимеризации содержит большое количество реакций. Исходя из идеи лимитирующей стадии, можно предположить, что далеко не все из этих реакций являются значимыми. Для оценки значимости каждой реакции с точки зрения ее влияния на кинетику процесса и для оценки погрешности определения параметров температурных зависимостей констант скоростей реакций определены интервалы неопределенности этих параметров. Чем уже интервал неопределенности параметра, тем значимее реакция.

На основе ширины интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей температурных зависимостей констант скоростей реакций показано, что среди реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида значимыми реакциями являются взаимодействие пероксида бензоила с титаноцендихлоридом, координационный рост цепи и взаимодействие титаноцендихлорида с метилметакрилатом. Однако следует учитывать, что проведенная оценка значимости является интегральной и описывает влияние данной реакции на всю кинетику радикально-координационной полимеризации целиком. Детальная оценка вкладов скорости каждой отдельной реакции в общую кинетику полимеризации требует расчета и сопоставления между собой скоростей этих реакций. Результаты этого сопоставления представлены в п. 2.2.

2.2 Установление значимости отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе сравнения скоростей отдельных реакций

После решения обратной кинетической задачи стало возможным оценить вклад скорости каждой отдельной реакции в общую кинетику полимеризации. В процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата титаноцендихлорид имеет следующие возможные пути превращения (рис. 2.7).

1. Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с молекулой пероксида бензоила I с образованием промежуточного аддукта $Ad_{220}(0)$.

2. Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с молекулой метилметакрилата M с образованием промежуточного аддукта C .

3. Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с радикально растущей цепью R , которое в конечном итоге приводит к образованию координационного активного центра Ad_{201} .

4. Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с радикально растущей цепью R , которое приводит к образованию неактивных аддуктов Ad'_{220} , Ad_{120} , Ad_{121} .

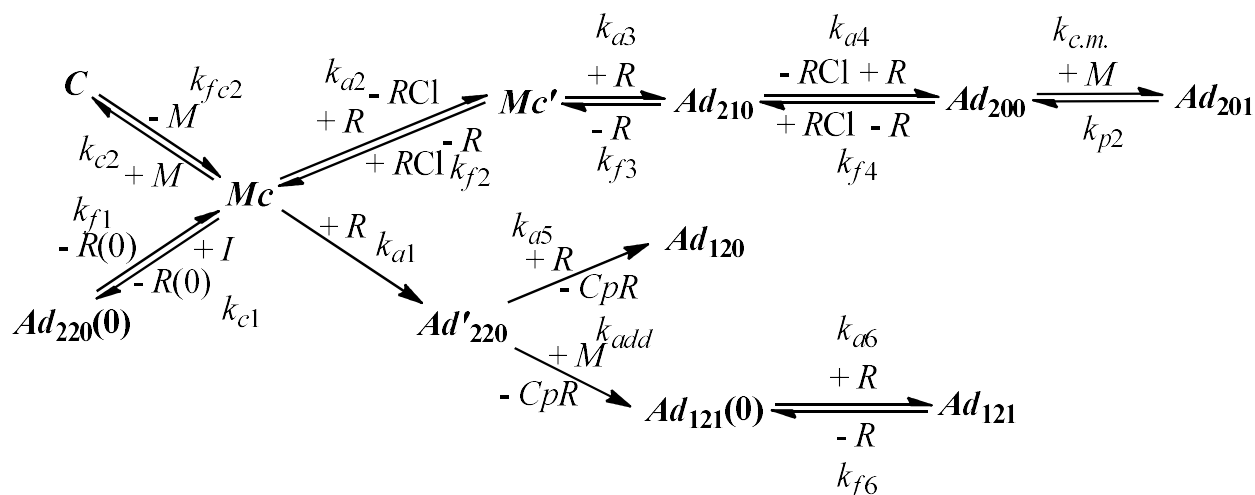


Рис. 2.7 Превращения титаноцендихлорида и образованных из него аддуктов в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата

Кинетическая схема превращения титаноцендихлорида имеет следующие особенности.

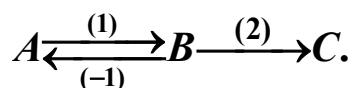
1. Она содержит значительное количество обратимых реакций (7 из 10 реакций).

2. Реакции этой схемы преимущественно последовательные.

Для оценки редуцированного механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата необходимо дать ответ на следующий основной вопрос: по какому из этих путей преимущественно превращается титаноцендихлорид? Это можно сделать, сравнив различные скорости с участием титаноцендихлорида.

Следующий важный вопрос: каков характер превращения по каждому из путей? Каждый из путей превращения 1 и 2 представляет собой одну обратимую реакцию. Равновесие в ней может либо достигаться, либо не достигаться за время радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Пути превращения 3 и 4 – это цепочки преимущественно последовательных реакций, большая часть из которых обратимая. В этих условиях концентрации отдельных аддуктов могут подчиняться квазистационарному приближению либо квазиравновесному приближению, либо не подчиняться никакому приближению вообще. Все зависит от значений констант скоростей отдельных реакций.

Для иллюстрации этих приближений рассмотрим следующую кинетическую схему



Если выполняется условие $W_1 = W_2 + W_{-1} \gg d[B]/dt$ (здесь W – скорости соответствующих реакций), то концентрация B подчиняется квазистационарному приближению, концентрация B мала по сравнению концентрацией исходного вещества A и пропорциональна этой концентрации (концентрация B определяется из условия $W_1 = W_2 + W_{-1}$), B быстро превращается в C .

Если выполняются условия $W_1 = W_{-1} \gg W_2$, $W_1 = W_{-1} \gg d[B]/dt$, то концентрация B подчиняется квазиравновесному приближению и также

пропорциональна концентрации A (концентрация B определяется из условия $W_1 = W_{-1}$), квазиравновесие быстро устанавливается и медленно разрушается.

В обоих этих случаях приставка «квази» означает «приближенно», то есть в отличие от классической стационарности или равновесия, при которых концентрация B меняться не должна, при квазистационарности и квазиравновесии концентрация B изменяется.

Наконец, если не выполняется условие $W_1 \gg d[B]/dt$, то B не подчиняется никакому из приближений, концентрация B находится из решения исходного дифференциального уравнения $d[B]/dt = W_1 - W_2 - W_{-1}$, а не из упрощенного алгебраического уравнения.

Таким образом, факт возникновения квазистационарности или квазиравновесия концентрации того или иного соединения может быть установлен количественно. При возникновении обоих этих состояний скорости образования и расходования данного соединения становятся во много раз больше скорости изменения его концентрации. В рамках данного расчета «во много раз больше» означает как минимум в 10 раз больше.

Исходя из вышесказанного, количественно были рассчитаны скорости каждой реакции с участием титаноцендихлорида и продуктов его превращения (рис. 2.8, а). Результаты расчетов представлены в логарифмических координатах как по значениям скоростей (поскольку значения скоростей разных реакций могут различаться на порядки), так и по значениям времени полимеризации (поскольку «быстрые» и «медленные» реакции могут иметь разные временные масштабы, также отличающиеся на порядки). При построении логарифмических осей скорости заданы в моль/(л·с), концентрации – в моль/л, время – в с. Начало логарифмической шкалы времени – $\lg t = 0$. То есть изменения концентраций соединений и скоростей реакций до времени полимеризации, равного 1 с, не анализировались. Это допущение оправдано тем, что время до 1 с из-за особенностей логарифмического масштаба занимало бы большую часть рисунков, при этом какой-либо важной информации на этой части рисунков, скорее всего, не

содержалось бы. Таким образом, в качестве начала полимеризации принят момент времени $\lg t = 0$.

Расчет скоростей реакций проведен для следующих условий радикально-координационной полимеризации метилметакрилата: температура $T = 333$ К, инициатор – пероксид бензоила, его начальная концентрация $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л. В результате вычислительных экспериментов установлены следующие закономерности.

Титаноцендихлорид в подавляющем количестве расходуется на образование аддукта титаноцендихлорида с мономером C (рис. 2.8, *a*). Об этом свидетельствует равенство значения скорости изменения концентрации $d[Mc]/dt$ и значения скорости реакции $Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$ до $\lg t \approx 3$. За это время концентрация $[Mc]$ успевает уменьшиться примерно в 10^3 раз с $\lg [Mc] = -3$ до $\lg [Mc] \approx -6$ (рис. 2.8, *б*). Параллельно с этим, с самого начала процесса ($\lg t = 0$) до $\lg t \approx 1$, наблюдается равенство скоростей реакций $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ и $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ (рис. 2.8, *a*). Этот результат можно объяснить так. На этом масштабе времени, когда концентрация титаноцендихлорида Mc еще высока (рис. 2.8, *б*), почти все радикально растущие цепи образуются по реакции $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$. Поскольку концентрация титаноцендихлорида Mc еще высока (рис. 2.8, *б*), все образовавшиеся радикально растущие цепи превращаются в спящие цепи $R'(n)$ по реакции $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$, то есть в системе накапливаются спящие цепи $R'(n)$, но режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи еще полноценно не реализуется. Далее после $\lg t \approx 2$ равенство скоростей реакций $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ и $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ заменяется на равенство скоростей реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$, которое соблюдается до самого конца полимеризации (условно за конец полимеризации принимаем время $\lg t = 5$). Это происходит, потому что к моменту времени $\lg t \approx 2$ критическая

масса молекул активатора Mc' и спящих цепей $R'(n)$ в реакционной системе уже накопилась. После $\lg t \approx 2.5$ $d[Mc]/dt$ становится во много раз меньше скоростей реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$, то есть концентрация Mc становится квазиравновесной.

Возвращаясь к рассуждениям о 4 путях превращения титаноцендихлорида в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, на основе рис. 2.8, а можно сделать следующие выводы.

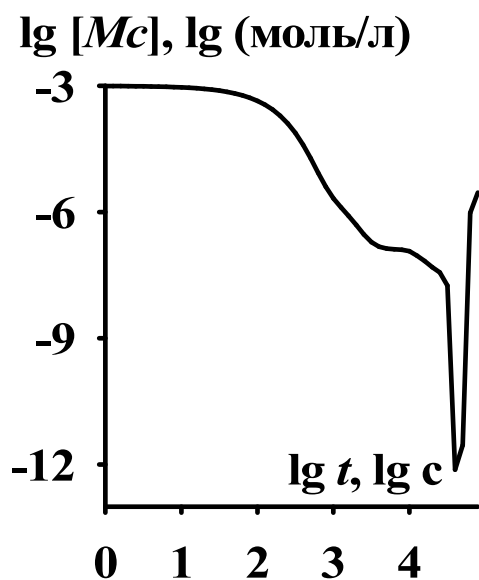
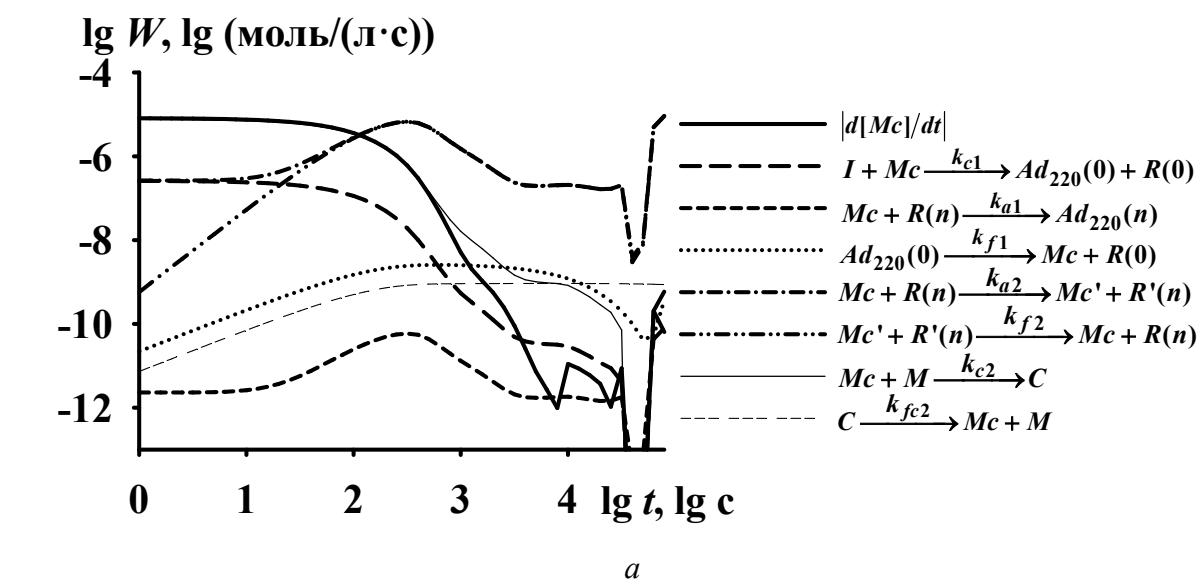


Рис. 2.8. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации титаноцендихлорида Mc , скоростей реакций образования и расхода Mc $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации титаноцендихлорида $\lg [Mc]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида; условия полимеризации на рис. 2.8-2.19: инициатор – пероксид бензоила, температура $T = 333$ К, начальная концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л

1. Основной путь превращения титаноцендихлорида Mc – это образование неактивного аддукта титаноцендихлорида с метилметакрилатом C . Но поскольку аддукт C неактивен, эффект этой реакции на кинетику радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в основном заключается в снижении эффективной концентрации титаноцендихлорида. Нельзя сказать, что, поскольку скорость этой реакции во много раз больше скоростей других реакций с участием титаноцендихлорида, эти другие реакции можно считать незначимыми. Это связано с тем, что в других реакциях образуются активные с точки зрения полимеризации метилметакрилата компоненты (радикально растущие цепи и координационные активные центры).

2. Скорость реакции $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ примерно на два порядка меньше скорости реакции $Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$. По-видимому, этот эффект имеет кинетическую природу, то есть связан с тем, что молекул инициатора на несколько порядков меньше, чем молекул метилметакрилата ($[M]_0/[I]_0 = 9400$).

3. Скорость первой реакции в цепочке превращений, приводящих к образованию из титаноцендихлорида Mc координационного активного центра Ad_{201}

$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$, сопоставима со скоростью реакции

$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ и примерно на два порядка меньше скорости реакции

$Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$. Скорость первой реакции в цепочке превращений, приводящих

к образованию из титаноцендихлорида Mc неактивных аддуктов Ad'_{220} , Ad_{120} , Ad_{121} ,

$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$ примерно на 5 порядков меньше скорости реакции

$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$. С учетом закона сохранения массы скорости всех

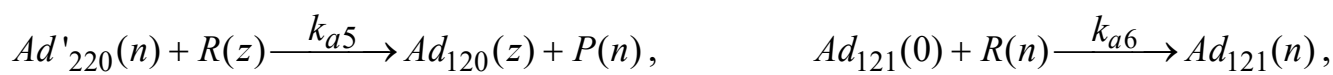
последующих реакций в этой цепочке превращений не могут быть больше, чем

скорость этой первой реакции. Таким образом, образование неактивных аддуктов

Ad'_{220} , Ad_{120} , Ad_{121} всего лишь снижает концентрацию Mc , причем очень

несущественно. С учетом всего вышесказанного реакциями

$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$, $Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$,



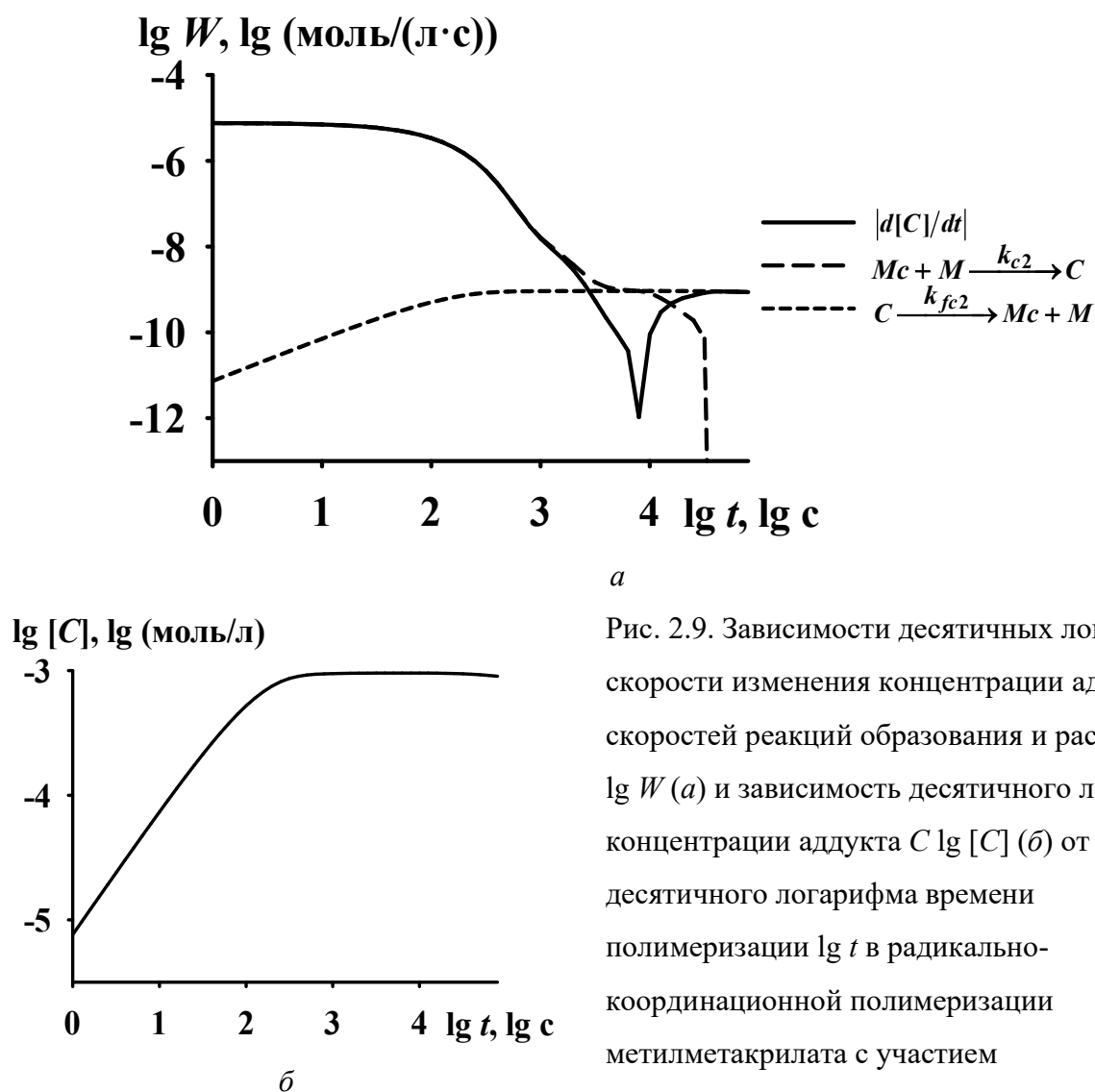
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{f6}} Ad_{121}(0) + R(n)$ можно полностью пренебречь в редуцированном механизме каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата.

Равенство между скоростями реакций $Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$ и $C \xrightarrow{k_{fc2}} Mc + M$ наступает только на небольшом промежутке времени вблизи $\lg t \approx 3.5-4$ (рис. 2.9, а). До $\lg t \approx 3.5$ преобладает образование аддукта C , после $\lg t \approx 4$ преобладает распад аддукта C . То есть концентрация аддукта C не является квазиравновесной. За счет преобладания скорости образования аддукта C над скоростью его распада почти все молекулы титаноцендихлорида превращаются в молекулы аддукта C , и к моменту времени $\lg t \approx 3$ десятичный логарифм концентрации C $\lg [C] \approx -3$ (рис. 2.9, б). Такое медленное установление равновесия в реакции $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$ можно объяснить низкими значениями констант

скоростей k_{c2} и k_{fc2} (скорость установления равновесия в обратимой реакции пропорциональна сумме скоростей прямой и обратной реакции [11]). При температуре $T = 333$ К $k_{c2} = 8.14 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_{fc2} = 9.60 \cdot 10^{-7}$ 1/с. Характеристическое время установления равновесия (время, за которое отклонение концентраций от равновесных значений уменьшится в e раз по сравнению с начальным отклонением) равно

$$\tau = \frac{1}{k_{c2}[M]_0 + k_{fc2}} = \frac{1}{8.14 \cdot 10^{-4} \cdot 9.4 + 9.60 \cdot 10^{-7}} = 130.7 \text{ с.}$$

$\lg \tau \approx 2$ (и это по самой минимальной оценке, поскольку в процессе полимеризации концентрация метилметакрилата снижается), поэтому равновесие в реакции $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$ достигается только после $\lg t \approx 3.5$.



а

Рис. 2.9. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта C , скоростей реакций образования и расхода C $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта C $\lg [C]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

Исчезновение равновесия $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$ после $\lg t \approx 4$ связано со снижением концентрации метилметакрилата. Метилметакрилат быстро расходуется, высокая скорость его расходования после $\lg t \approx 4$ связана с проявлением гель-эффекта. Это снижает скорость реакции $Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$. Если бы значение k_{fc2} было более высоким, то аддукт C превращался бы в титаноцендихлорид по реакции $C \xrightarrow{k_{fc2}} Mc + M$, что в условиях снижения концентрации метилметакрилата выравнивало бы скорости прямой и обратной реакции $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$. Но $k_{fc2} = 9.60 \cdot 10^{-7} \text{ 1/с}$, что является недостаточно

высоким значением, чтобы компенсировать быстрое снижение концентрации метилметакрилата для поддержания равновесия $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$. Нарушение равновесия $Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C$ не связано с полным истощением метилметакрилата, так как равновесие нарушается при $\lg t \approx 4$, а полное истощение метилметакрилата происходит при $\lg t \approx 4.5$ (рис. 2.21).

Равенство между скоростями реакций $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ и $Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$ вообще не достигается, поэтому концентрация аддукта $Ad_{220}(0)$ не является квазиравновесной (рис. 2.10, а). При температуре $T = 333$ К $k_{c1} = 2.62 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·с), $k_{f1} = 8.43 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Характеристическое время установления равенства скоростей этих реакций при температуре 333 К равно

$$\tau = \frac{1}{k_{c1}[I]_0 + k_{f1}} = \frac{1}{2.62 \cdot 10^{-1} \cdot 0.001 + 8.43 \cdot 10^{-5}} = 2887.7 \text{ с.}$$

То есть время установления равенства скоростей $I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$ и $Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$ сопоставимо со временем всей полимеризации, и равенства этих скоростей не возникает. До $\lg t \approx 3$ аддукт $Ad_{220}(0)$ преимущественно образуется, после $\lg t \approx 3$ преимущественно тратится. В аддукт $Ad_{220}(0)$ превращается лишь незначительная часть титаноцендихлорида, так как $\lg [Mc]_0 = -3$, а максимальное значение $\lg [Ad_{220}(0)] \approx -4.5$ (рис. 2.10, б).

Скорость накопления активатора Mc' сначала равна скорости $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ до $\lg t \approx 1$. В этом временном диапазоне концентрация активатора Mc' еще не является квазиравновесной (рис. 2.11, а). После $\lg t \approx 1$ устанавливается равенство скоростей реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$, концентрация активатора Mc' становится квазиравновесной (то есть концентрация активатора Mc' определяется из условия равенства скоростей этих двух реакций) и остается

квазиравновесной до самого окончания процесса полимеризации. Концентрация активатора Mc' накапливается до $\lg t \approx 2.5$ (рис. 2.11, б). Это связано с тем, что при температуре $T = 333$ К значение k_{a2} крайне высоко $k_{a2} = 2.45 \cdot 10^8$ л/(моль·с). В этих условиях реакция $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ протекает практически мгновенно, как только в реакционной системе образуется новая радикально растущая цепь R . Согласно данной реакции, активатор Mc' образуется эквимольно со спящими цепями R' .

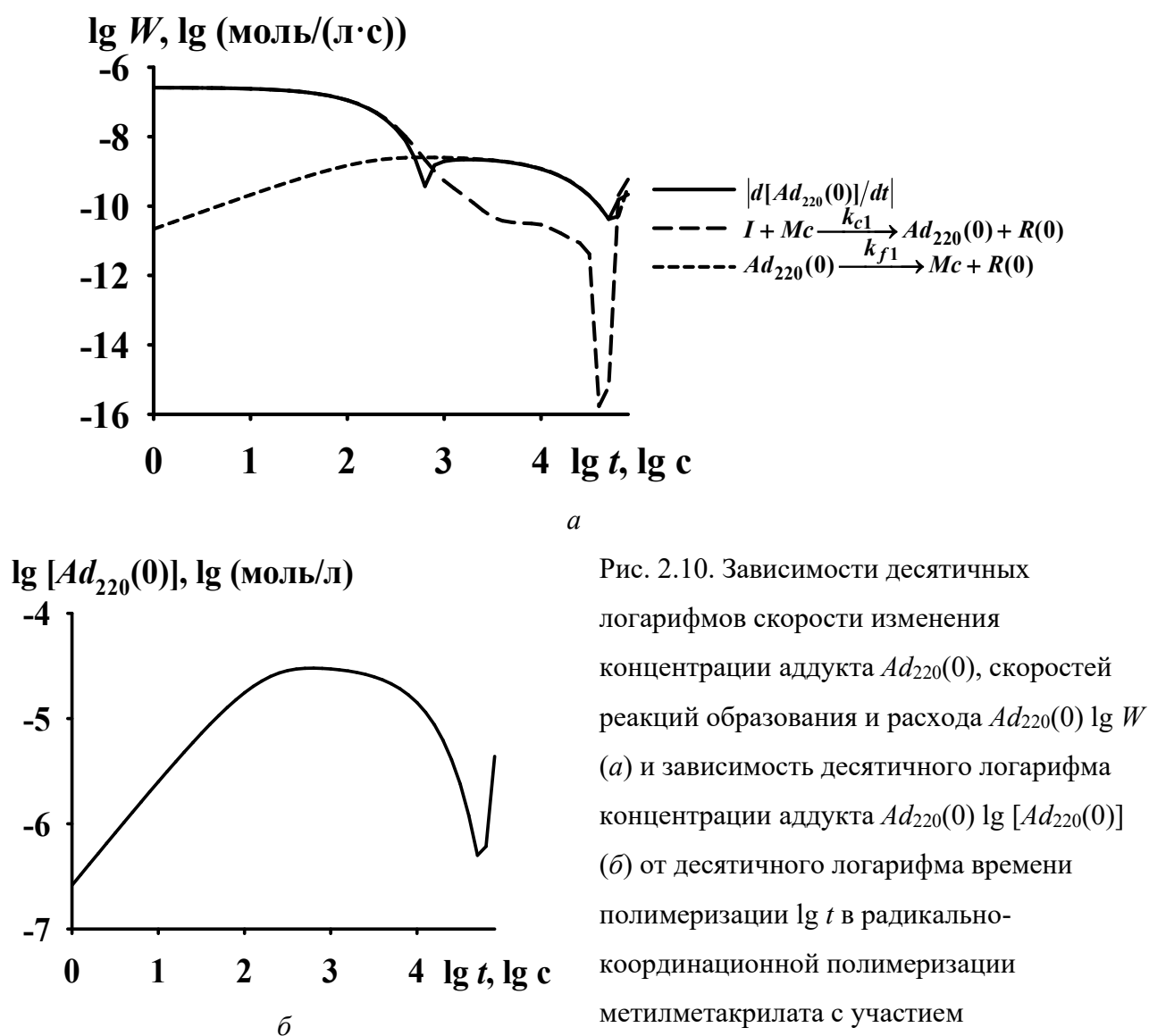
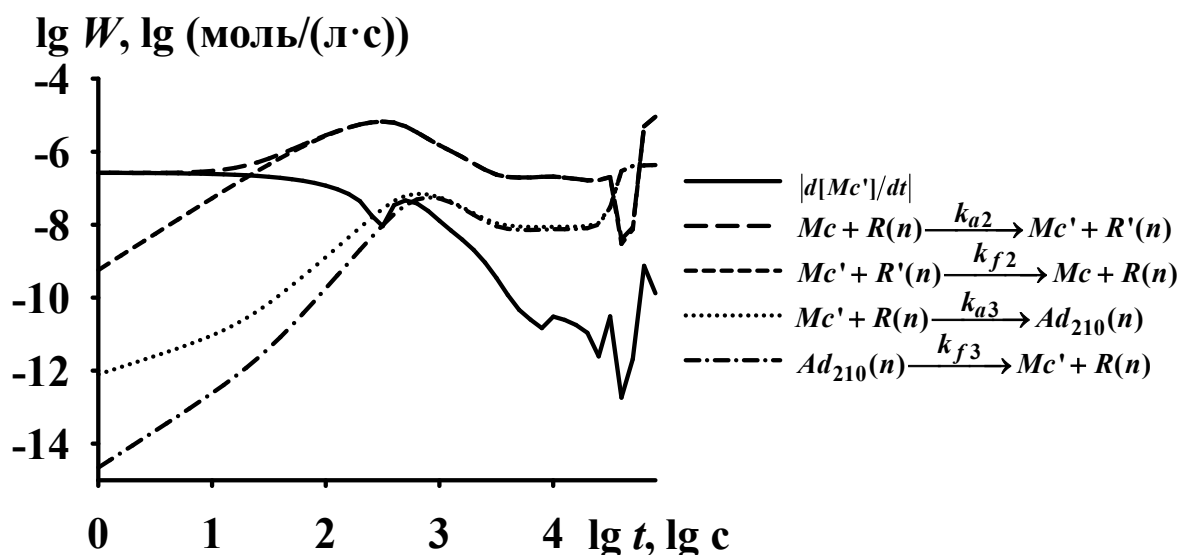
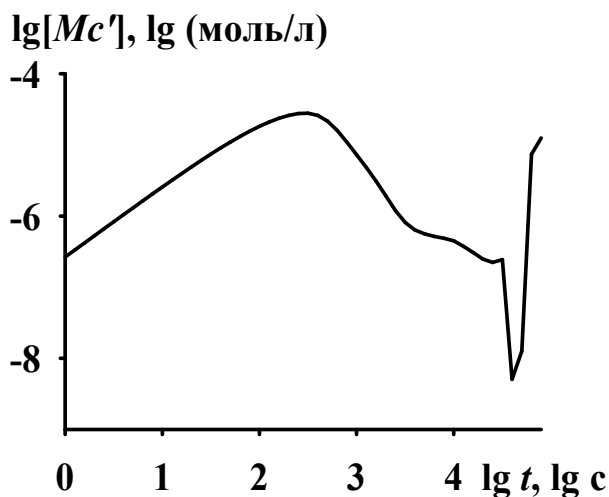


Рис. 2.10. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта $Ad_{220}(0)$, скоростей реакций образования и расхода $Ad_{220}(0)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта $Ad_{220}(0)$ $\lg [Ad_{220}(0)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида



a



б

Рис. 2.11. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации радикала Mc' , скоростей реакций образования и расхода Mc' $lg W$ (a) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта Mc' $lg [Mc']$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

Прекращение увеличения концентрации Mc' после $lg t \approx 2.5$, по-видимому, связано с тем, что к этому моменту времени в реакционной системе накапливается очень большие концентрации активатора Mc' и спящих цепей R' по сравнению с концентрациями титаноцендихлорида Mc и радикально растущих цепей R . Действительно, в этот момент времени $lg [Mc] \approx -6$ (рис. 2.8, б), а $lg [Mc'] \approx -4.5$. Несмотря на то, что концентрация Mc' постоянно меняется на протяжении всего процесса полимеризации, равенство скоростей реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$ сохраняется после $lg t \approx 1$ на протяжении всего процесса из-за крайне высоких значений констант

скоростей $k_{a2} = 2.45 \cdot 10^8$ л/(моль·с) и $k_{f2} = 8.14 \cdot 10^3$ л/(моль·с) при $T = 333$ К (концентрации Mc' и R' очень быстро подстраиваются под изменение концентраций Mc и R).

Скорость накопления аддукта Ad_{210} сначала равна скорости $Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$ до $\lg t \approx 2.5$ (рис. 2.12, а). После этого и до конца процесса полимеризации устанавливается равенство скоростей реакций $Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$ и $Ad_{210}(n) \xrightarrow{k_{f3}} Mc' + R(n)$, и концентрация аддукта Ad_{210} становится квазиравновесной.

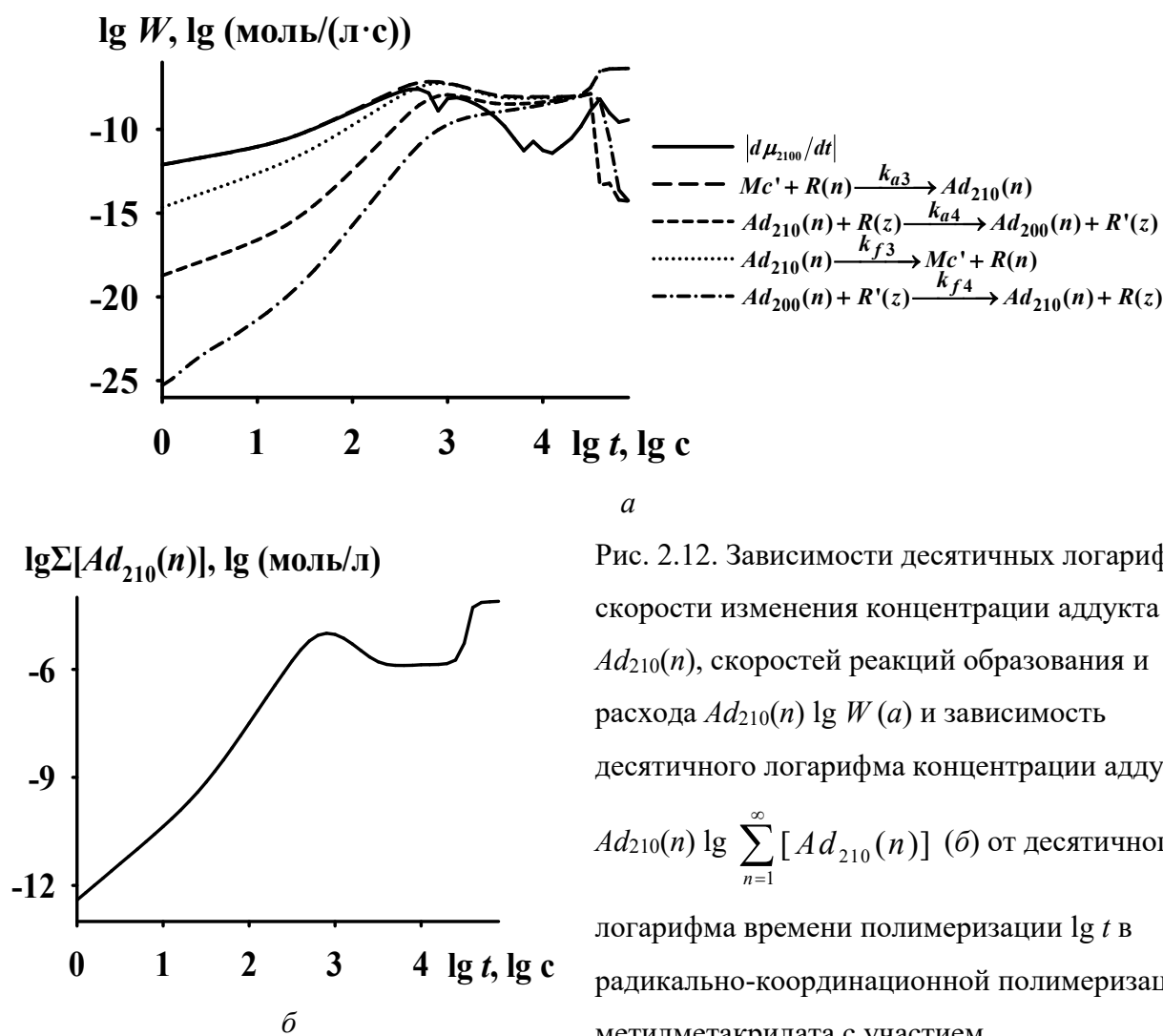
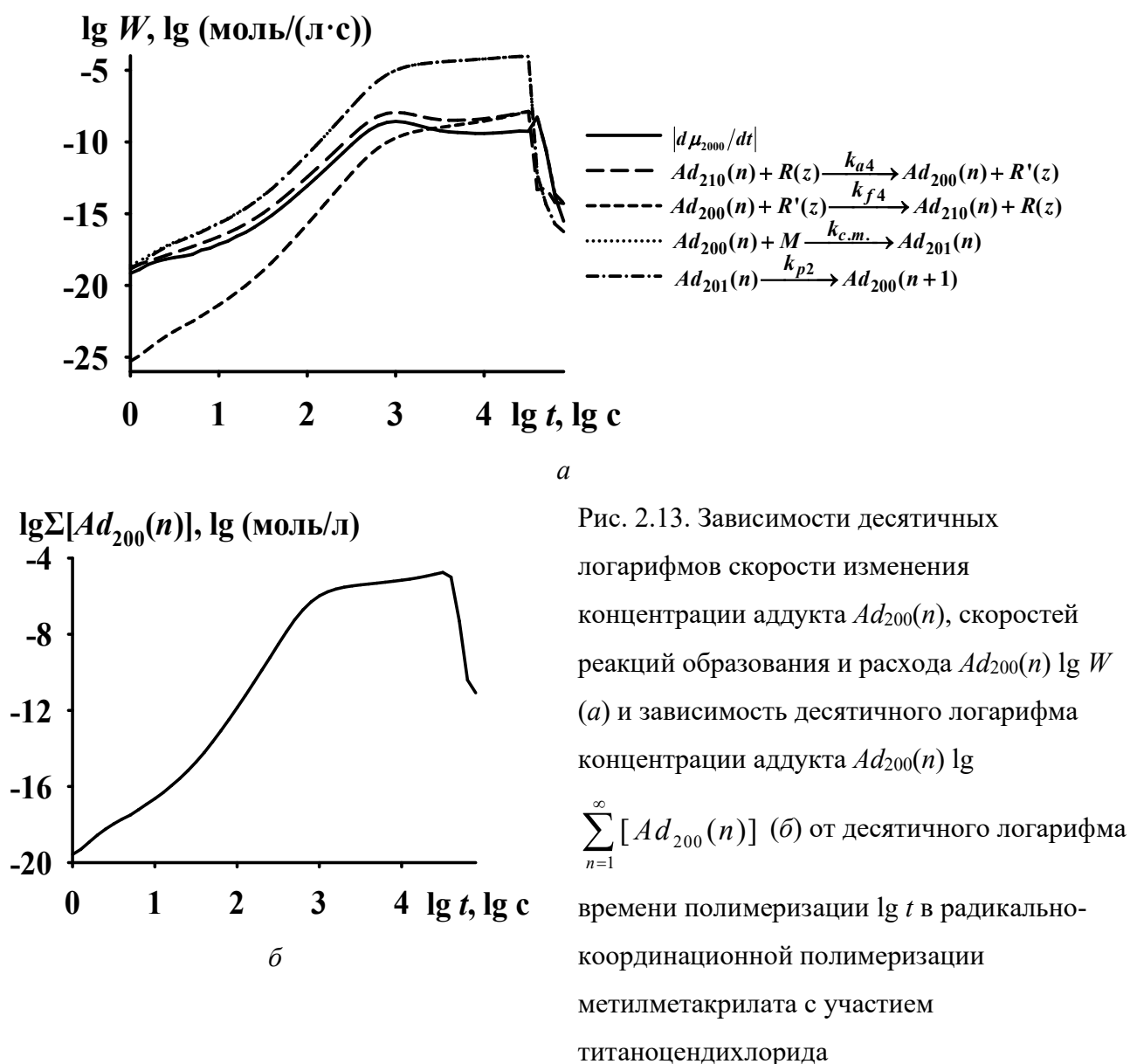


Рис. 2.12. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта $Ad_{210}(n)$, скоростей реакций образования и расхода $Ad_{210}(n)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта $Ad_{210}(n)$ $\lg \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{210}(n)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

Равенство скоростей $Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$ и $Ad_{210}(n) \xrightarrow{k_{f3}} Mc' + R(n)$ устанавливается позже, чем равенство скоростей $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$ (рис. 2.12, а и рис. 2.11, а), так как значения соответствующих констант скоростей меньше: при температуре 333 К k_{a2} ($2.45 \cdot 10^8$ л/(моль·с)) $\gg$ k_{a3} ($2.72 \cdot 10^6$ л/(моль·с)), k_{f2} ($8.14 \cdot 10^3$ л/(моль·с)) $\gg$ k_{f3} ($5.63 \cdot 10^{-3}$ 1/с). Концентрация Ad_{210} увеличивается до $\lg t \approx 3$ (рис. 2.12, б). Это связано с тем, что примерно до этого же момента времени ($\lg t \approx 2.5$) увеличивается концентрация активатора Mc' , в результате чего равновесие в обратимой реакции $Mc' + R(n) \xrightleftharpoons[k_{f3}]{k_{a3}} Ad_{210}(n)$ смещается вправо.

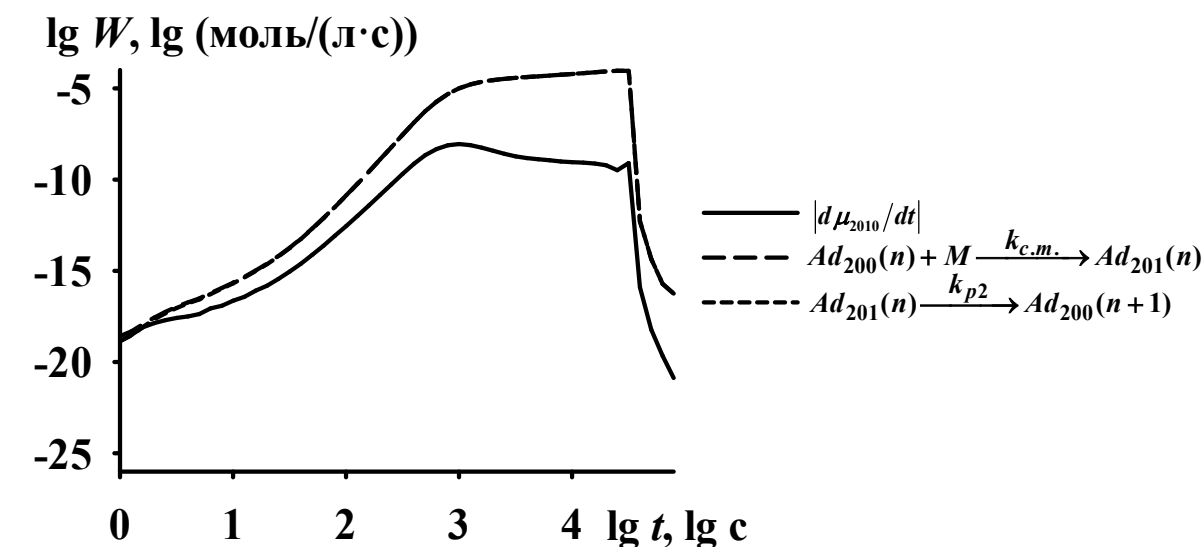
Скорость изменения концентрации аддукта Ad_{200} $d\mu_{200}/dt$ примерно равна скорости реакции $Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{200}(n) + R'(z)$ и во много раз меньше скоростей реакций $Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$ и $Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$ (рис. 2.13, а). Аналогичная картина наблюдается и для аддукта Ad_{201} – скорость $d\mu_{201}/dt$ во много раз меньше скоростей $Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$ и $Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$ (рис. 2.13, а). Причем последние две скорости равны друг другу на протяжении всего процесса полимеризации, эти две реакции представляют собой каталитический цикл, посредством которого осуществляется координационный рост цепи. Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что из равенства скоростей $Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$ и $Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$ определяется пропорция между концентрациями аддуктов Ad_{200} и Ad_{201} (если бы это было не так, равенство этих скоростей бы не соблюдалось). В этом отношении концентрации аддуктов Ad_{200} и Ad_{201} являются квазиравновесными. В то же время суммарная концентрация аддуктов Ad_{200} и Ad_{201} определяется скоростью реакции $Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{200}(n) + R'(z)$.

Значение скорости этой реакции становится равным значению скорости обратной реакции $Ad_{200}(n) + R'(z) \xrightarrow{k_{f4}} Ad_{210}(n) + R(z)$ только при $\lg t \approx 4$ и поэтому суммарная концентрация Ad_{200} и Ad_{201} (рис. 2.13, б и рис. 2.14, б) до этого момента времени возрастает.

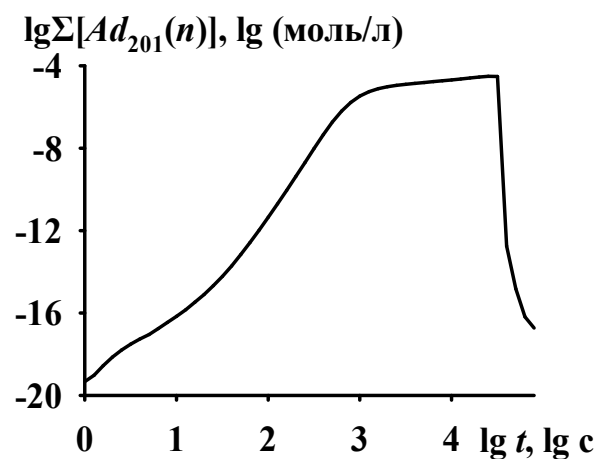


Концентрация аддукта Ad'_{220} является квазистационарной: скорости реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$ и $Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$ равны на протяжении всего процесса полимеризации и во много раз больше, чем $d\mu'_{220}/dt$ (рис. 2.15, а). Кроме того, по соотношению различных скоростей видно

(рис. 2.15, а), что практически весь аддукт Ad'_{220} превращается в аддукт $Ad_{121}(0)$, а не в аддукт $Ad_{120}(z)$.



а

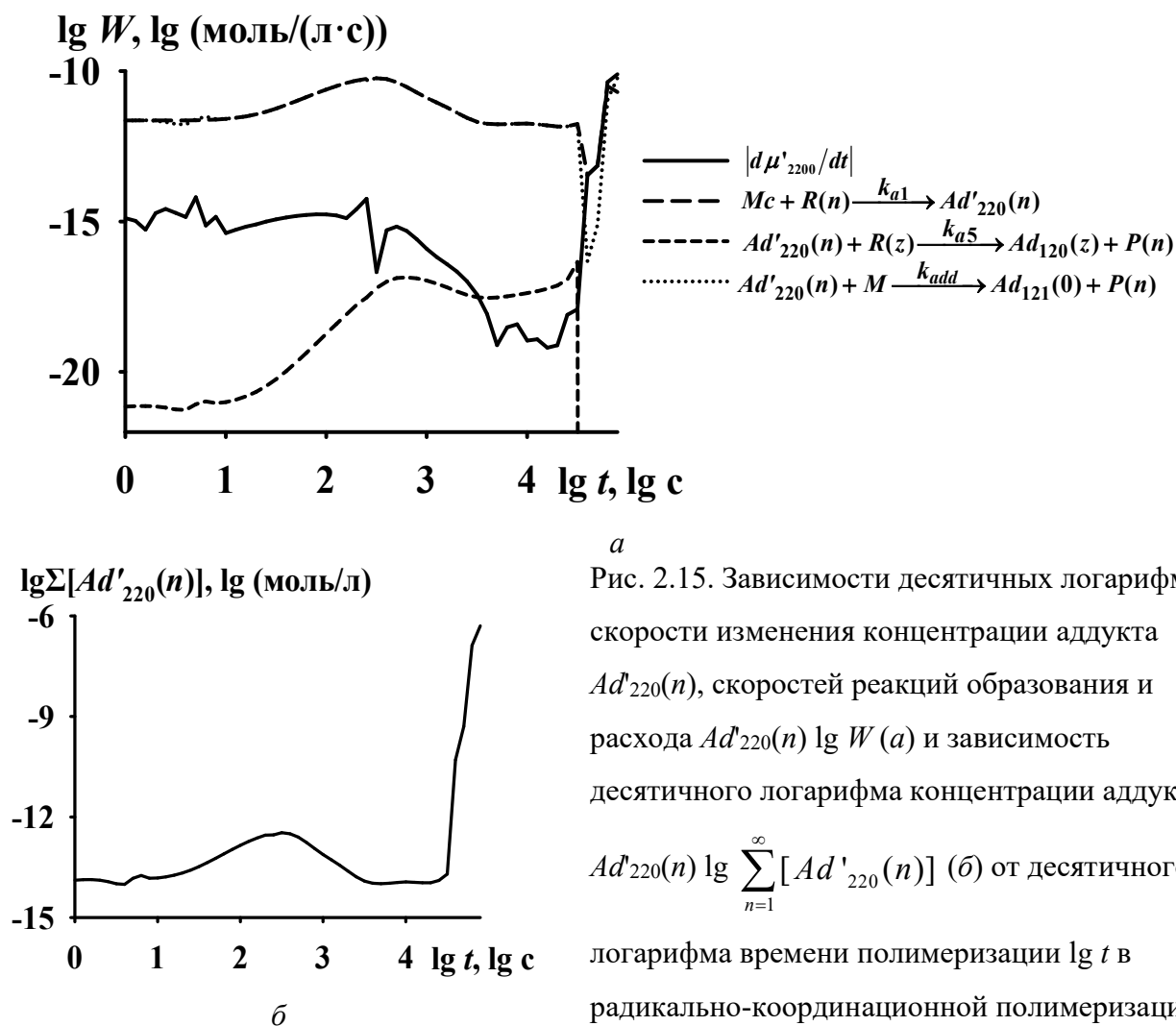


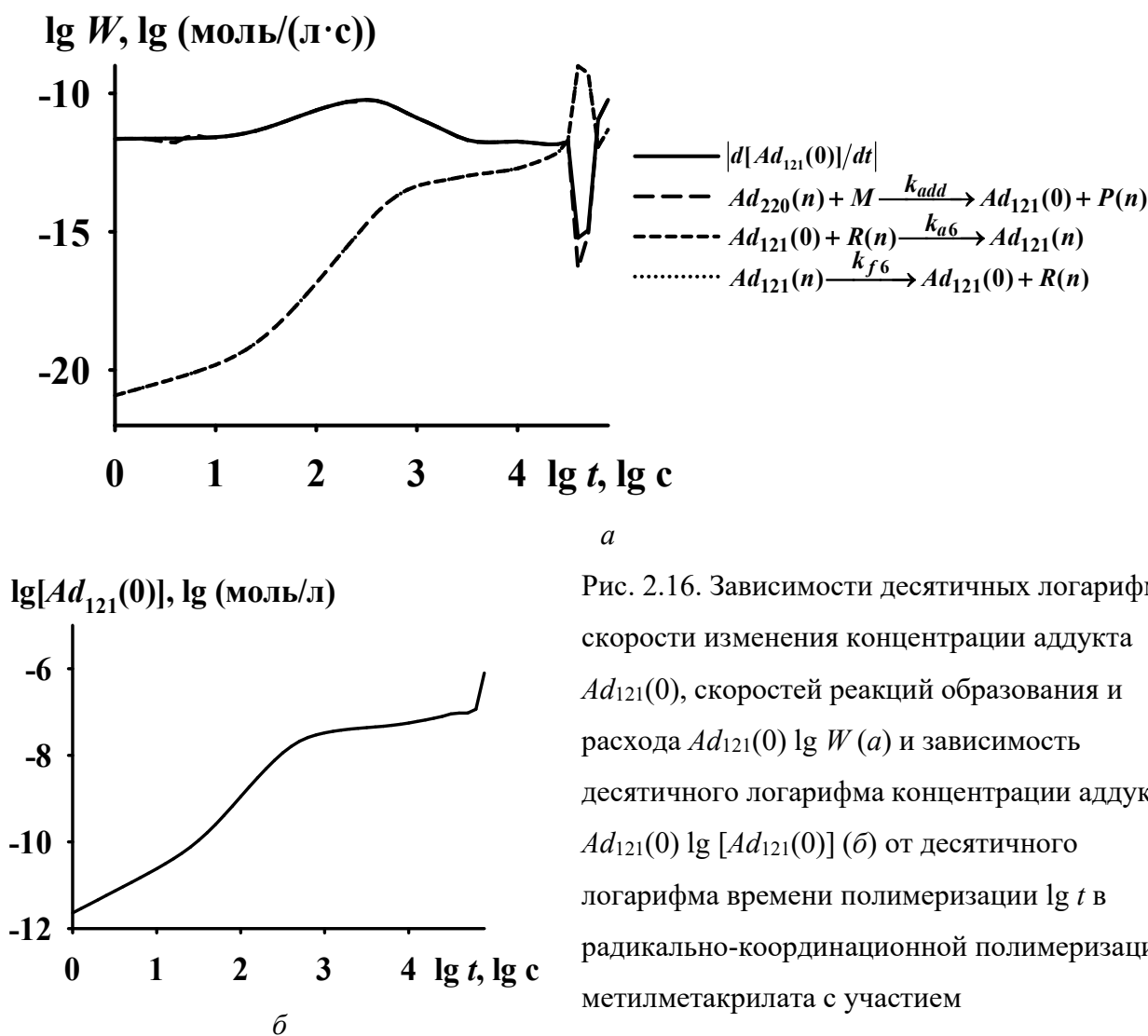
б

Рис. 2.14. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта $Ad_{201}(n)$, скоростей реакций образования и расхода $Ad_{201}(n)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта $Ad_{201}(n)$ $\lg \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{201}(n)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

Скорость изменения концентрации аддукта $Ad_{121}(0)$ $d[Ad_{121}(0)]/dt$ равна скорости реакции $Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$ и во много раз больше скоростей других реакций (рис. 2.16, а), поэтому аддукт $Ad_{121}(0)$ копится на протяжении всего процесса полимеризации (рис. 2.16, б), его концентрация не является ни квазиравновесной, ни квазистационарной.

Скорость изменения концентрации аддукта $Ad_{121}(n)$ $d\mu_{1210}/dt$ во много раз меньше скоростей реакций $Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{121}(n)$ и $Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{f6}} Ad_{121}(0) + R(n)$, а скорости самих этих двух реакций равны между собой (рис. 2.17, а). Поэтому концентрация аддукта $Ad_{121}(n)$ является квазиравновесной. Поскольку концентрация аддукта $Ad_{121}(0)$ возрастает на протяжении всего процесса полимеризации (рис. 2.16, б), равновесие в обратимой реакции $Ad_{121}(0) + R(n) \xrightleftharpoons[k_{f6}]{k_{a6}} Ad_{121}(n)$ смещается вправо, и концентрация аддукта $Ad_{121}(n)$ также возрастает на протяжении практически всего процесса полимеризации (рис. 2.17, б).





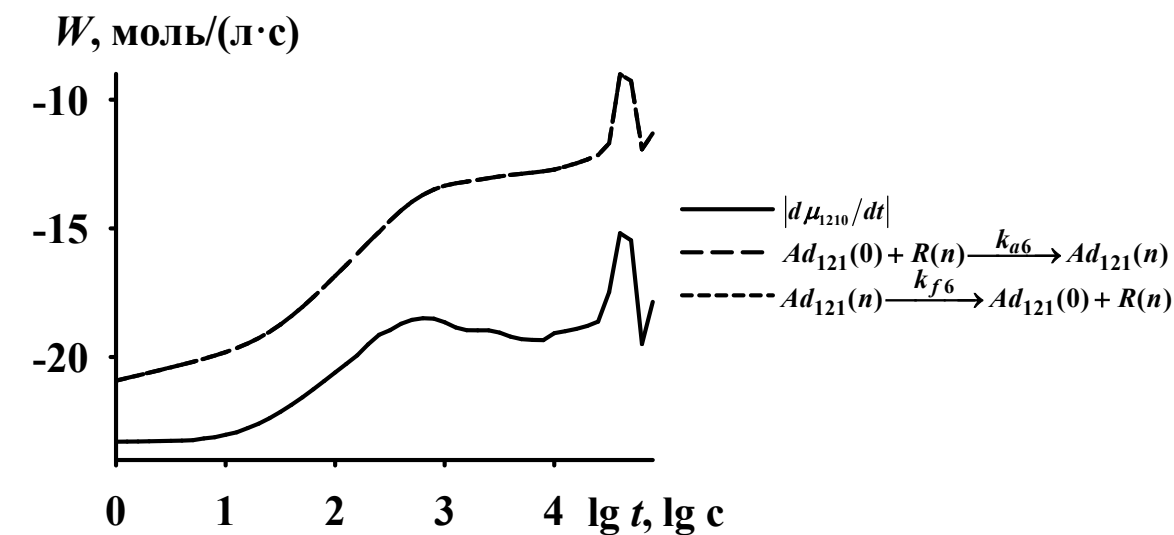
а

Рис. 2.16. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта $Ad_{121}(0)$, скоростей реакций образования и расхода $Ad_{121}(0)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта $Ad_{121}(0)$ $\lg [Ad_{121}(0)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

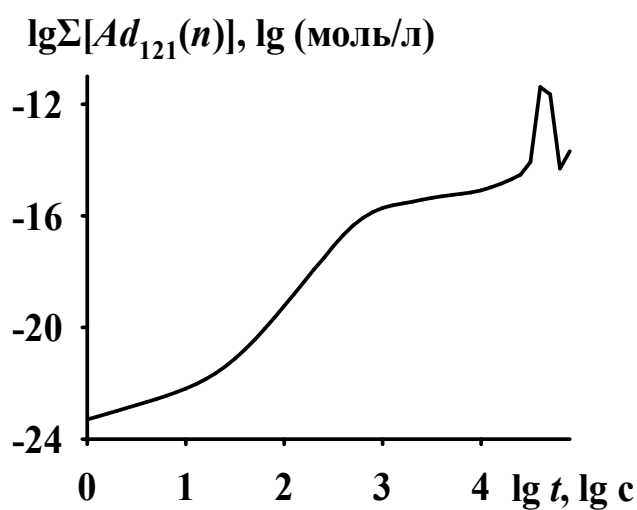
б

Несмотря на то, что радикально растущие цепи R и спящие цепи R' не являются аддуктами, в которые превращается титаноцендихлорид, детальное рассмотрение скоростей реакций с их участием также важно для понимания механизма действия титаноцендихлорида. Это связано с необходимостью установить реализуется ли в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи. В случае его реализации время жизни радикально растущих цепей в данном процессе будет существенно выше, чем в свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, что должно способствовать изменению формы конверсионных зависимостей средних молекулярных масс полиметилметакрилата по сравнению со свободнорадикальной

полимеризацией. Вместо быстрого выхода средних молекулярных масс на плато, должно наблюдаться плавное увеличение среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата с увеличением конверсии метилметакрилата.



а



б

Рис. 2.17. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации аддукта $Ad_{121}(n)$, скоростей реакций образования и расхода $Ad_{121}(n)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации аддукта $Ad_{121}(n)$ $\lg \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{121}(n)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

До $\lg t \approx 1.3$ концентрация радикально растущих цепей μ_{10} является квазистационарной (определяется из равенства скоростей реакций $R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1)$ и $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$), а после этого момента времени квазиравновесной (определяется из равенства скоростей реакций

$Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$ и $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ (рис. 2.18, а). С

этого же момента времени концентрация спящих цепей μ'_{10} тоже становится квазистационарной (и тоже определяется из равенства скоростей реакций

$Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$ и $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$) (рис. 2.19, а).

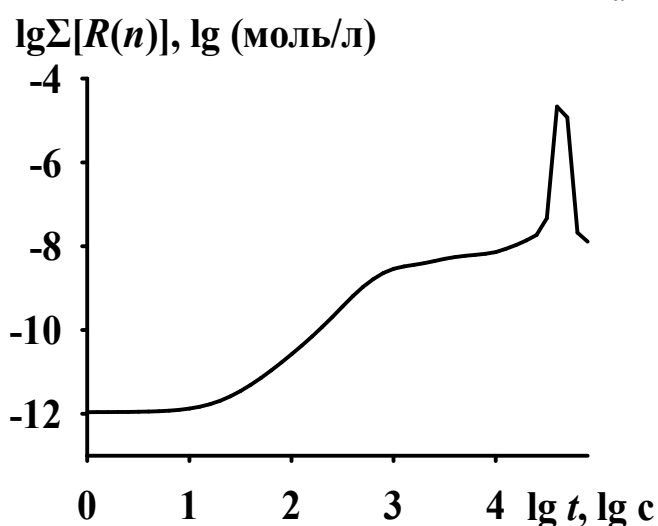
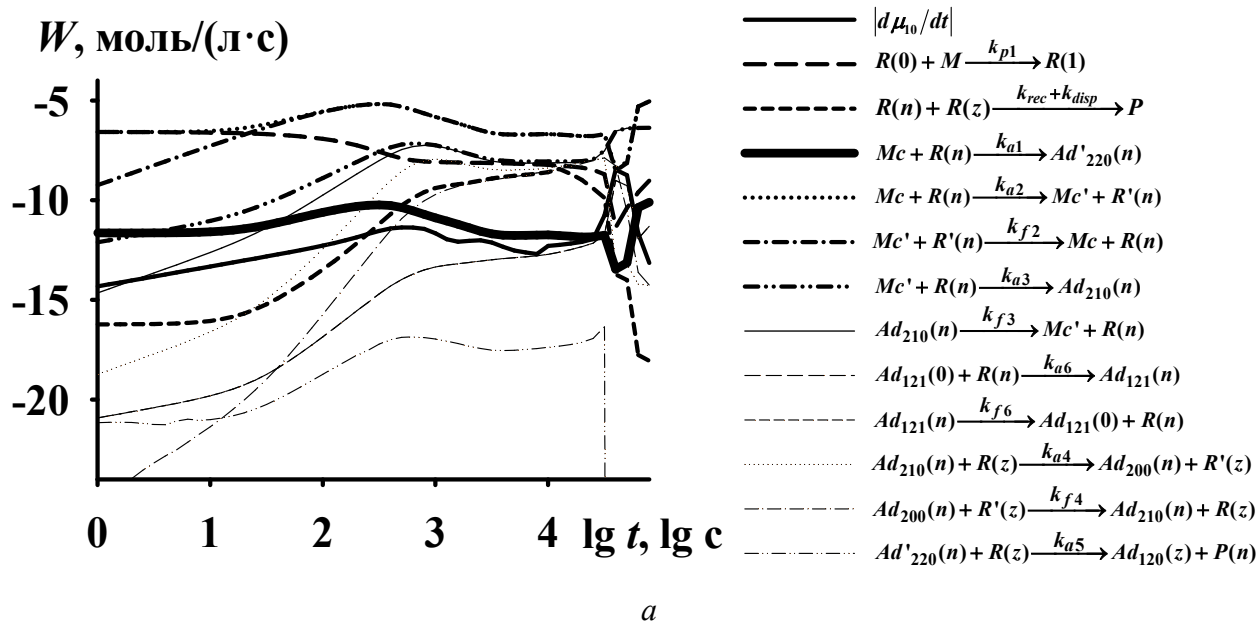


Рис. 2.18. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации радикально растущих цепей $R(n)$, скоростей реакций образования и расхода радикально растущих цепей $R(n)$ $\lg W$ (а) и зависимость десятичного логарифма концентрации радикально растущих цепей $R(n)$ $\lg \sum_{n=1}^{\infty} [R(n)]$ (б) от

десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

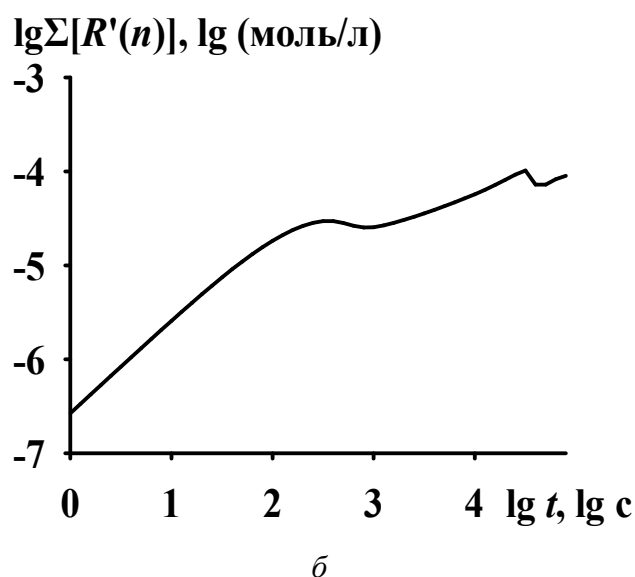
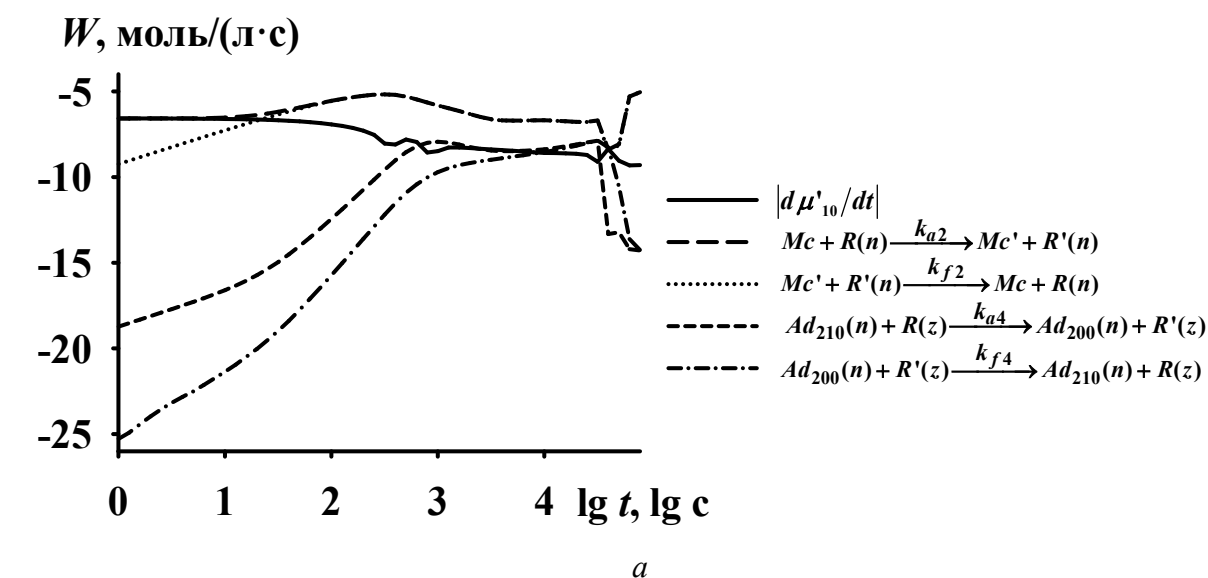


Рис. 2.19. Зависимости десятичных логарифмов скорости изменения концентрации спящих цепей $R'(n)$, скоростей реакций образования и расхода спящих цепей $R'(n)$ $\lg W$ (a) и зависимость десятичного логарифма концентрации спящих цепей $R'(n)$ $\lg \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{121}(n)]$ (б) от десятичного логарифма времени полимеризации $\lg t$ в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида

На протяжении всего процесса полимеризации скорость превращения радикально растущих цепей в спящие $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ на несколько порядков выше (от 2 до 10 порядков в разные моменты времени) суммы скоростей необратимого обрыва радикально растущих цепей $R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{rec}} P(n+z)$ и $R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{disp}} P(n) + P(z)$ (рис. 2.18, a). С одной стороны, это является признаком того, что данная полимеризация уже с раннего этапа ($\lg t \approx 1.3$ или $t \approx 20$ с) протекает в режиме полимеризации с обратимой деактивацией цепи.

С другой стороны, анализ характеристического времени обрыва цепей, которое определяется по формуле

$$\tau = \frac{1}{(k_{rec} + k_{disp})\mu_{10}},$$

показал, что это время уменьшается с 10^4 с при $\lg t = 0$ до 10^1 с при $\lg t = 3-4$, затем увеличивается до 10^3 с при $\lg t = 4.5$ ($10^{4.5}$ с – это время всей полимеризации), после чего резко увеличивается и принимает значения более 10^{10} с. Таким образом, характеристическое время обрыва цепи (10^1 с) на протяжении основного временного периода полимеризации ($\lg t = 3-4$) мало и несопоставимо со временем полимеризации ($10^{4.5}$ с). Поэтому не удастся добиться продолжения роста одних и тех же радикально растущих цепей на протяжении всей полимеризации, и режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи полноценно не реализуется.

Результаты анализа скоростей реакций радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, а именно временные диапазоны, в пределах которых концентрации различных компонентов реакционной системы являются квазиравновесными или квазистационарными, систематизированы на рис. 2.20 и в табл. 2.7.

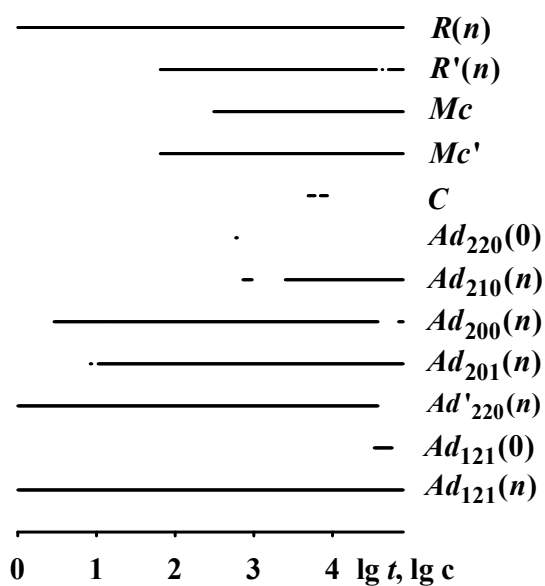


Рис. 2.20. Временные диапазоны, в пределах которых концентрации соответствующих компонентов реакционной систем являются квазиравновесными или квазистационарными в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида. Условия полимеризации: инициатор – пероксид бензоила, температура $T = 333$ К, начальная концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л

Таблица 2.7

Временные диапазоны, в пределах которых концентрации соответствующих компонентов реакционной систем являются квазиравновесными или квазистационарными в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида (условия полимеризации: инициатор – пероксид бензоила, температура $T = 333$ К, начальная концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л)

Компонент реакционной системы	Тип приближения	Диапазон приближения $\lg t_n - \lg t_k$	Отношение констант скоростей реакций, равенство которых обеспечивают приближение*
R	кв-стац. до $\lg t \approx 1.3$ кв-равн. после $\lg t \approx 1.3$	0.00-5.00	k_{p1}/k_{a2}^{**} до $\lg t \approx 1.3$, k_{j2}/k_{a2} после $\lg t \approx 1.3$
R'	кв-равн.	1.81-4.56 4.63-4.64 4.71-5.00	k_{a2}/k_{j2}
Mc	кв-равн.	2.49-5.00	k_{j2}/k_{a2}
Mc'	кв-равн.	1.81-5.00	k_{a2}/k_{j2}
C	кв-равн.	3.69-4.00	k_{c2}/k_{jc2}
$Ad_{220}(0)$	кв-равн.	2.77-2.79	k_{c1}/k_{jc1}
$Ad_{210}(n)$	кв-равн.	2.86-2.98 3.40-5.00	k_{a3}/k_{j3}
$Ad_{200}(n)$	кв-равн.	0.46-4.58 4.84-4.93	$k_{p2}/k_{c.m.}$
$Ad_{201}(n)$	кв-равн.	0.92-0.94 1.02-5.00	$k_{c.m.}/k_{p2}$
$Ad'_{220}(n)$	кв-стац.	0.00-4.58	k_{a1}/k_{add}
$Ad_{121}(0)$	кв-равн.	4.53-4.76	k_{j6}/k_{a6}
$Ad_{121}(n)$	кв-равн.	0.00-5.00	k_{a6}/k_{j6}

* в числителе константа скорости реакции, по которой компонент реакционной системы образуется, в знаменателе константа скорости реакции, по которой компонент реакционной системы тратится.

** k_{p1} в этой таблице характеризует реакцию $R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1)$.

Результаты, представленные в табл. 2.7 и на рис. 2.20, используются в п. 2.3 для упрощения кинетической модели.

В п. 2.2 проанализирована детальная кинетика 4-х путей превращения титаноцендихлорида в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата.

Показано, что обратимое взаимодействие титаноцендихлорида Mc с метилметакрилатом M с образованием неактивного аддукта C является основным путем превращения. По нему превращается большинство молекул титаноцендихлорида. Изменение концентрации титаноцендихлорида Mc в результате его превращения по данной реакции оказывает влияние на скорости всех остальных реакций с участием титаноцендихлорида. Квазиравновесное состояние этого пути превращения достигается на короткий промежуток времени $\lg t = 3.69-4.00$, то есть фактически можно сказать, что квазиравновесие не достигается.

Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с пероксидом бензоила I с образованием промежуточного аддукта $Ad_{220}(0)$ – также важный путь превращения титаноцендихлорида. Показано, что эта реакция отвечает за накопление концентрации радикально растущих цепей и спящих цепей в первоначальный период полимеризации. Таким образом, данная реакция напрямую влияет на квазиравновесные концентрации радикально растущих и спящих цепей.

Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с радикально растущей цепью R , которое в конечном итоге приводит к образованию координационного активного центра Ad_{201} , – еще один важный путь превращения титаноцендихлорида. Во-первых, координационный рост цепи влияет как на скорость полимеризации, так и на молекулярную массу полимера. Расчетные доли метилметакрилата, запolyмеризовавшегося по радикальному и координационному механизмам, сопоставимы друг с другом (рис. 2.21).

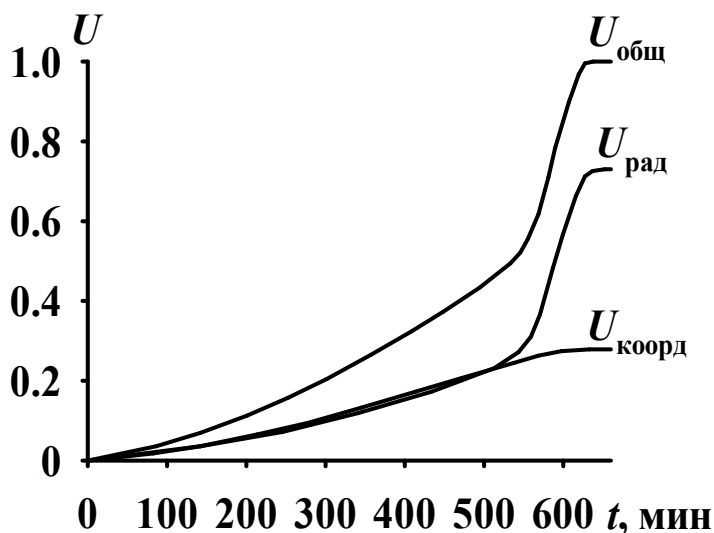


Рис. 2.21. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида ($U_{\text{общ}}$ – общая конверсия метилметакрилата, $U_{\text{рад}}$ – конверсия метилметакрилата, достигнутая в результате радикального роста цепи, $U_{\text{коорд}}$ – конверсия метилметакрилата, достигнутая в результате координационного роста цепи); условия полимеризации: инициатор – пероксид бензоила, температура $T = 333$ К, начальная концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л

Во-вторых, реакции, по которым в конечном итоге образуется координационный активный центр Ad_{201} – это реакции механизмов ATRP и OMRP. Показано, что основное квазиравновесие среди этих реакций возникает в результате установления равенства реакций $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ и $Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$. Равенство скоростей именно этих реакций определяет квазиравновесные концентрации радикально растущих и спящих цепей.

Взаимодействие титаноцендихлорида Mc с радикально растущей цепью R , которое приводит к образованию неактивных аддуктов Ad_{220}^* , Ad_{120}^* , Ad_{121}^* – единственный незначимый путь превращения титаноцендихлорида, который может быть исключен из механизма его каталитического действия. Причина этого заключается в том, что скорость первой реакции в цепочке превращений, приводящих к образованию из титаноцендихлорида Mc неактивных аддуктов Ad_{220}^* ,

$Ad_{120}, Ad_{121}, Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$ примерно на 5 порядков меньше скорости $Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$ (первой реакции в параллельной альтернативной цепочке превращений титаноцендихлорида).

Анализ скоростей реакций радикально-координационной полимеризации метилметакрилата выявил, что концентрации многих компонентов реакционной системы в широких временных диапазонах являются квазиравновесными или квазистационарными. Это открывает широкие возможности для упрощения уравнений кинетической модели. Так как в п. 2.1 показано, что найденные в результате решения обратной кинетической задачи интервалы неопределенности имеют широкие диапазоны, подобное упрощение уравнений кинетической модели позволит детальнее провести оценку неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Проведению такой оценки посвящен п. 2.3.

2.3 Оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата

Кинетические модели чаще всего строятся на основании двух постулатов:

1. основного постулата химической кинетики – закона действующих масс [11];
2. принципа независимости протекания реакций [11]. Эти два постулата являются правилами, устанавливающими однозначное соответствие между механизмом химического процесса и конкретным видом системы дифференциальных уравнений кинетической модели. В то же время еще один принцип химической кинетики – принцип лимитирующей стадии [11] – свидетельствует о том, что не все скорости химических реакций и, следовательно, параметры температурных зависимостей констант скоростей этих реакций являются одинаково значимыми для кинетики исследуемого химического процесса. Как правило, увеличение

количества реакций кинетической схемы увеличивает количество незначимых параметров кинетической модели. Это создает сложности при решении обратной кинетической задачи. Обратная кинетическая задача представляет собой задачу оптимизации, в ходе которой ищутся значения параметров кинетической модели, соответствующие минимуму расхождения расчетных и экспериментальных данных [68]. В работах [68-73] описан метод поиска не самих параметров кинетической модели, а так называемых нелинейных параметрических функций, являющихся решением обратной кинетической задачи. Нелинейные параметрические функции представляют собой алгебраические выражения, содержащие только значимые параметры кинетической модели. Данный метод базируется на поиске в матрице Якоби [68] кинетической модели (матрице частных производных скоростей реакций по параметрам кинетической модели) линейно зависимых вектор-столбцов. Сами нелинейные параметрические функции получаются из решения уравнения, выражающего линейную зависимость между различными вектор-столбцами в символьном (аналитическом) виде. После установления символьного вида нелинейной параметрической функции, ее значение находится в результате минимизации расхождения расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, решение обратной кинетической задачи через поиск нелинейных параметрических функций – это ее решение в общем виде. Однако данный подход имеет недостаток. Поскольку решение на первом этапе осуществляется в символьном виде, оно учитывает только вид дифференциальных уравнений и не учитывает значения параметров кинетической модели. Поэтому данное решение отсеивает лишь те параметры кинетической модели, которые являются незначимыми только исходя из вида дифференциальных уравнений (из качественных соображений), но не те параметры, которые являются незначимыми исходя из их значений (из количественных соображений). В связи с этим актуальной становится задача разработки подхода к нахождению приближенных нелинейных параметрических функций, которые также являлись бы общим решением обратной кинетической задачи (по крайней мере, хотя бы в локальной области значений кинетических параметров) и при этом включали бы в

себя только наиболее значимые из количественных соображений параметры кинетической модели.

В п. 2.3 получена аналитическая формула для расчета скорости радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и осуществлен поиск таких приближенных нелинейных параметрических функций, значения которых определяют скорость этой полимеризации на начальном линейном участке временной зависимости конверсии метилметакрилата. Показано, что одному и тому же значению скорости полимеризации метилметакрилата могут соответствовать различные значения констант скоростей реакций (это видно из табл. 2.8 в конце п. 2.3). Это говорит о неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата.

Аналитическая формула для расчета скорости полимеризации определена по следующему алгоритму.

1. На основе анализа временных зависимостей скоростей реакций определены реакции, скоростями которых можно пренебречь для приближенного аналитического решения дифференциальных уравнений кинетической модели. В качестве приближения скорости этих реакций приравнены в уравнениях кинетической модели к нулю. Поэтому искомые нелинейные параметрические функции и называются приближенными.

2. На основе установленных в п. 2.2 временных диапазонов существования квазиравновесных и квазистационарных концентраций промежуточных компонентов реакционной системы определено, какие дифференциальные уравнения кинетической модели можно заменить на алгебраические путем приравнивания всех производных концентраций компонентов реакционной системы по времени в этих уравнениях к нулю.

В результате таких преобразований кинетической модели получена новая система уравнений, из аналитического решения которой выведено приближенная формула для расчета скорости полимеризации на начальном линейном участке временной зависимости конверсии метилметакрилата.

Для этого сначала выведены приближенные формулы для расчета концентраций компонентов реакционной системы. Все дальнейшие расчеты в п. 2.3 проведены для следующих условий: температура полимеризации $T = 333$ К, начальная концентрация метилметакрилата $[M]_0 = 9.4$ моль/л, начальная концентрация пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация титаноцендихлорида $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л. Константы скоростей реакций радикально-координационной полимеризации метилметакрилата при температуре 333 К принимают следующие значения: $k_{c1} = 2.62 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·с), $k_{f1} = 8.43 \cdot 10^{-5}$ 1/с, $k_{c2} = 8.14 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_{fc2} = 9.60 \cdot 10^{-7}$ 1/с, $k_{a1} = 2.12 \cdot 10^3$ л/(моль·с), $k_{a2} = 2.45 \cdot 10^8$ л/(моль·с), $k_{f2} = 8.14 \cdot 10^3$ л/(моль·с), $k_{a3} = 2.72 \cdot 10^6$ л/(моль·с), $k_{f3} = 5.63 \cdot 10^{-3}$ 1/с, $k_{a4} = 4.26 \cdot 10^5$ л/(моль·с), $k_{f4} = 7.39 \cdot 10^0$ л/(моль·с), $k_{c.m.} = 1.04 \cdot 10^0$ л/(моль·с), $k_{p2} = 2.97 \cdot 10^0$ 1/с, $k_{add} = 1.83 \cdot 10^1$ л/(моль·с), $k_{a5} = 2.21 \cdot 10^2$ л/(моль·с), $k_{a6} = 4.81 \cdot 10^2$ л/(моль·с), $k_{f6} = 2.38 \cdot 10^2$ 1/с. Временная зависимость конверсии метилметакрилата при этих условиях имеет следующую форму: линейный участок в диапазоне времени от 0 до времени достижения конверсией метилметакрилата значения 50% ($t_{50\%}$), затем резкий подъем конверсии метилметакрилата до 100%. $t_{50\%} \approx 32000$ с. Расчет концентраций компонентов реакционной системы проведен для времени 5000 с, которое соответствует началу линейного участка временной зависимости конверсии метилметакрилата. Для него справедливы упрощения $[M]_0 = [M]_0$, $[I]_0 = [I]_0$, которые в дальнейшем были использованы в расчете.

Формула для расчета приближенного значения $[Mc]$ выведена в результате аналитического решения системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d[Mc]}{dt} = -k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - k_{c2}[M][Mc],$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc],$$

$$[Mc]|_{t=0} = [Mc]_0, [Ad_{220}(0)]|_{t=0} = 0,$$

полученной упрощением исходной системы уравнений кинетической модели.

Далее было проверено существование корреляций между значениями констант всех скоростей реакций, самым приближенным значением $[Mc]$ и разницей приближенного значения $[Mc]$ и значения $[Mc]$, полученного в результате численного решения уравнений кинетической модели. По результатам этой проверки в формулу для расчета приближенного значения $[Mc]$ внесен корректирующий множитель $(4.41 - 1.71 \cdot 10^6 k_{fc2})$. Аналогичная корректировка в дальнейшем проводилась для всех полученных формул. В окончательном виде получена следующая формула расчета приближенного значения $[Mc]$:

$$a = \sqrt{4k_{c1}k_{f1}[I]_0 + (k_{c1}[I]_0 + k_{c2}[M]_0)^2},$$

$$a_1 = 0.5(-k_{c1}[I]_0 - k_{c2}[M]_0 - a),$$

$$a_2 = 0.5(-k_{c1}[I]_0 - k_{c2}[M]_0 + a),$$

$$b = k_{c1}[I]_0 + k_{c2}[M]_0,$$

$$[Mc] = [Mc]_0 \frac{\left(b(e^{a_1 t} - e^{a_2 t}) + a(e^{a_1 t} + e^{a_2 t}) \right)}{2a(4.41 - 1.71 \cdot 10^6 k_{fc2})}.$$

Формула для расчета приближенного значения μ'_{10} получена из следующих условий: 1. подавляющее большинство радикально растущих цепей R в реакционной системе образуются в результате распада пероксида бензоила под действием титаноцендихлорида; 2. значительная доля радикально растущих цепей переходит в спящую форму R' . Из этого следует, что

$$\frac{d(\mu'_{10} + \mu_{10})}{dt} = k_{c1}[I]_0[Mc].$$

В результате использования еще более упрощенной формулы для расчета $[Mc]$, в которой присутствует только один наиболее значимый параметр k_{c2} ,

$$[Mc] \approx [Mc]_0 e^{-k_{c2}[M]_0 t},$$

а также с учетом того, что $\mu'_{10} \gg \mu_{10}$, получено уравнение

$$\frac{d\mu'_{10}}{dt} = k_{c1}[I]_0[Mc]_0 e^{-k_{c2}[M]_0 t}.$$

Аналитическое решение этого уравнения выглядит следующим образом:

$$\mu'_{10} = k_{c1}[I]_0[M]_0 \frac{1 - e^{-k_{c2}[M]_0 t}}{k_{c2}[M]_0} = \frac{k_{c1}[I]_0}{k_{c2}[M]_0} ([Mc]_0 - [Mc]).$$

С учетом корректирующего множителя получено следующее уравнение:

$$\mu'_{10} = \frac{k_{c1}[I]_0}{k_{c2}[M]_0} \frac{[Mc]_0 - [Mc]}{1.72 \left(\frac{k_{c1}}{k_{c2}} \right)^{0.1} - 2.26}.$$

Формулы для расчета приближенных значений $[Mc']$ и μ_{10} получены из уравнения сохранения количества атомов хлора в реакционной системе

$$\mu'_{10} = [Mc'] + \mu_{2100} + 2\mu_{2000} + 2\mu_{2010}.$$

Если пренебречь последними двумя слагаемыми в этом уравнении и учесть равенство скоростей $k_{a3}[Mc']\mu_{10} = k_{f3}\mu_{2100}$, то справедливо уравнение

$$\mu'_{10} = [Mc'] + \frac{k_{a3}}{k_{f3}} [Mc'] \mu_{10}.$$

В этом уравнении два неизвестных – $[Mc']$ и $[R]$. С использованием еще одного равенства скоростей $k_{a2}[Mc]\mu_{10} = k_{f2}[Mc']\mu'_{10}$ получена замкнутая система уравнений. После ее решения с учетом корректирующего множителя получены следующие формулы:

$$[Mc'] = \frac{-k_{a2}k_{f3}[Mc] + \sqrt{k_{a2}k_{f3}[Mc] \left(4k_{a3}k_{f2}(\mu'_{10})^2 + k_{a2}k_{f3}[Mc] \right)}}{2k_{a3}k_{f2}\mu'_{10} \left(3 + 4 \cdot 10^{-6} k_{a4} \right)},$$

$$\mu_{10} = \frac{k_{f2}\mu'_{10}[Mc']}{k_{a2}[Mc] \left(0.397 + 9.66 \cdot 10^7 \frac{k_{f2}\mu'_{10}[Mc']}{k_{a2}[Mc]} \right)}.$$

Формула для расчета приближенного значения μ_{2100} получена из условия квазиравновесия этой концентрации с учетом только значимых слагаемых в уравнении этого условия

$$k_{a3}[Mc']\mu_{10} - k_{f3}\mu_{2100} - k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10} = 0.$$

В итоге без дополнительных корректировок получена следующая формула:

$$\mu_{2100} = \frac{k_{a3}[Mc']\mu_{10}}{k_{f3} + k_{a4}\mu_{10}}.$$

Поскольку $k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10} \gg k_{f4}\mu_{2000}\mu'_{10}$, суммарная концентрация $\mu_{2010} + \mu_{2000}$ накапливается на протяжении всего процесса. Справедливо следующее уравнение

$$\frac{d(\mu_{2010} + \mu_{2000})}{dt} = k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}.$$

Установлено, что для времени полимеризации $t = 5000$ с приближенно выполняется равенство

$$\mu_{2010} + \mu_{2000} = 7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}, \text{ моль/л.}$$

Между скоростями двух стадий координационного роста цепи наблюдается равенство

$$k_{c.m.}\mu_{2000}[M]_0 = k_{p2}\mu_{2010}.$$

Из двух последних уравнений получены формулы для расчета приближенных значений μ_{2000} и μ_{2010} :

$$\mu_{2000} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + \frac{k_{c.m.}[M]_0}{k_{p2}}}, \text{ моль/л; } \mu_{2010} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + \frac{k_{p2}}{k_{c.m.}[M]_0}}, \text{ моль/л.}$$

Полученных формул достаточно для расчета приближенного значения скорости полимеризации, равной сумме скоростей радикального и координационного роста цепи

$$W_{\text{прибл.}} = k_{p1}\mu_{10}[M]_0 + k_{c.m.}\mu_{2000}[M]_0.$$

Таким образом, приближенное значение скорости полимеризации может быть рассчитано по следующим формулам (здесь они изложены в том порядке, в котором следует проводить расчет):

$$a = \sqrt{4k_{c1}k_{f1}[I]_0 + (k_{c1}[I]_0 + k_{c2}[M]_0)^2}, \quad a_1 = 0.5(-k_{c1}[I]_0 - k_{c2}[M]_0 - a),$$

$$a_2 = 0.5(-k_{c1}[I]_0 - k_{c2}[M]_0 + a), \quad b = k_{c1}[I]_0 + k_{c2}[M]_0,$$

$$[Mc] = [Mc]_0 \frac{\left(b(e^{a_1 t} - e^{a_2 t}) + a(e^{a_1 t} + e^{a_2 t})\right)}{2a(4.41 - 1.71 \cdot 10^6 k_{f2})},$$

$$\mu'_{10} = \frac{k_{c1}[I]_0}{k_{c2}[M]_0} \frac{[Mc]_0 - [Mc]}{1.72 \left(\frac{k_{c1}}{k_{c2}}\right)^{0.1} - 2.26},$$

$$[Mc'] = \frac{-k_{a2}k_{f3}[Mc] + \sqrt{k_{a2}k_{f3}[Mc] \left(4k_{a3}k_{f2}(\mu'_{10})^2 + k_{a2}k_{f3}[Mc]\right)}}{2k_{a3}k_{f2}\mu'_{10} \left(3 + 4 \cdot 10^{-6} k_{a4}\right)},$$

$$\mu_{10} = \frac{k_{f2}\mu'_{10}[Mc']}{k_{a2}[Mc] \left(0.397 + 9.66 \cdot 10^7 \frac{k_{f2}\mu'_{10}[Mc']}{k_{a2}[Mc]}\right)},$$

$$\mu_{2100} = \frac{k_{a3}[Mc']\mu_{10}}{k_{f3} + k_{a4}\mu_{10}},$$

$$\mu_{2000} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + \frac{k_{c.m.}[M]_0}{k_{p2}}},$$

$$\mu_{2010} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + \frac{k_{p2}}{k_{c.m.}[M]_0}},$$

$$W_{\text{прибл.}} = k_{p1}\mu_{10}[M]_0 + k_{c.m.}\mu_{2000}[M]_0.$$

Проведена проверка адекватности полученных расчетных формул. Для этого с помощью генератора случайных чисел были сгенерированы 1000 наборов значений констант скоростей реакций. Все сгенерированные значения по каждой константе скорости лежали в диапазоне $(0.5k, 2k)$, где k – значения соответствующей константы скорости при 333 К, рассчитанное по температурной аррениусовской зависимости, параметры которой найдены из решения обратной кинетической задачи. То есть речь идет о проверке локальной адекватности расчетных формул. О глобальной адекватности расчетных формул (во всем диапазоне параметров модели) речь идти не может, так как при удалении от параметров, найденных в результате решения обратной кинетической задачи, будут

существенно нарушаться пропорции между скоростями реакций, а значит, будут существенно изменяться предпосылки для вывода формул и сами формулы.

Рассчитаны приближенные значения концентраций компонентов реакционной системы и скорости полимеризации при времени полимеризации $t = 5000$ с и соответствующие им «точные» значения, определенные из численного решения исходных уравнений кинетической модели. Показано, что формы временных зависимостей конверсии метилметакрилата, определенные из численного решения исходных уравнений кинетической модели, при различных сгенерированных случайно наборах значений констант скоростей имеют одинаковую форму – линейный участок в диапазоне времени от 0 до времени достижения конверсией метилметакрилата значения 50% ($t_{50\%}$), затем резкий подъем конверсии метилметакрилата до 100%. Следовательно, чем сильнее изменения констант скоростей реакций влияет на значение $W_{\text{прибл.}}$, тем сильнее они должны влиять на $W_{\text{точн}}$ и $t_{50\%}$.

Адекватность выведенных приближенных формул для расчета концентраций компонентов реакционной системы и скорости полимеризации оценена с помощью коэффициентов детерминации R^2 между приближенными и «точными» значениями (в случае скорости полимеризации дополнительно рассчитывался линейный коэффициент корреляции [208] между $W_{\text{прибл.}}$ и $t_{50\%}$).

Сравнения приближенных и «точных» значений представлены на рис. 2.22.

Коэффициенты детерминации между приближенными и «точными» значениями рассчитаны по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{точн.}} - y_{i,\text{прибл.}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{точн.}} - \overline{y_{\text{точн.}}})^2},$$

где $\overline{y_{\text{точн.}}} = \sum_{i=1}^n y_{i,\text{точн.}} / n$ [209]. Рассчитанные значения R^2 представлены на рис. 2.22.

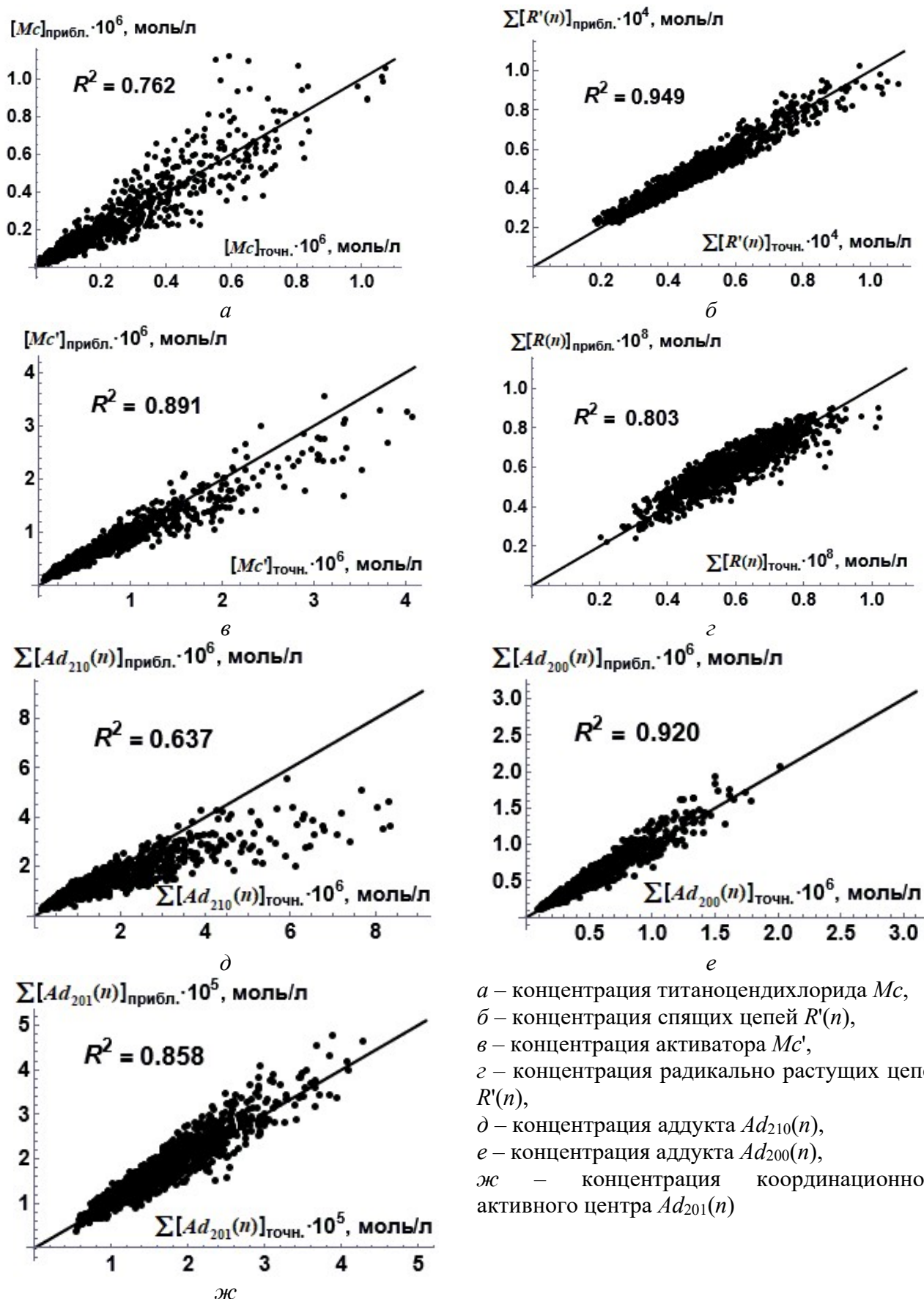


Рис. 2.22. Концентрации соединений, рассчитанные по приближенным формулам (оси ординат) и рассчитанные в результате численного решения системы уравнений кинетической модели (оси абсцисс) при случайной генерации значений констант скорости реакций; R^2 – коэффициент детерминации

Поскольку формулы для приближенного расчета $t_{50\%}$ получено не было, был рассчитан не коэффициент детерминации, а линейный коэффициент корреляции [208] между $W_{\text{прибл.}}$ и $t_{50\%}$ по формуле

$$r_{t_{50\%}, W_{\text{прибл.}}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (t_{50\%,i} - \overline{t_{50\%}})(W_{\text{прибл.},i} - \overline{W_{\text{прибл.}}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (t_{50\%,i} - \overline{t_{50\%}})^2 \sum_{i=1}^n (W_{\text{прибл.},i} - \overline{W_{\text{прибл.}}})^2}},$$

где $\overline{t_{50\%}} = \sum_{i=1}^n t_{50\%,i}$, $\overline{W_{\text{прибл.}}} = \sum_{i=1}^n W_{\text{прибл.},i}$.

В результате выполненных расчетов установлено, что большинство коэффициентов детерминации больше 0.8, что говорит об адекватности полученных формул для приближенного расчета. Коэффициент детерминации для скорости полимеризации W составил 0.834 (рис. 2.23, а). То есть можно судить, что расчет $W_{\text{прибл.}}$ позволяет точно определять угол наклона начального линейного участка временной зависимости конверсии метилметакрилата.

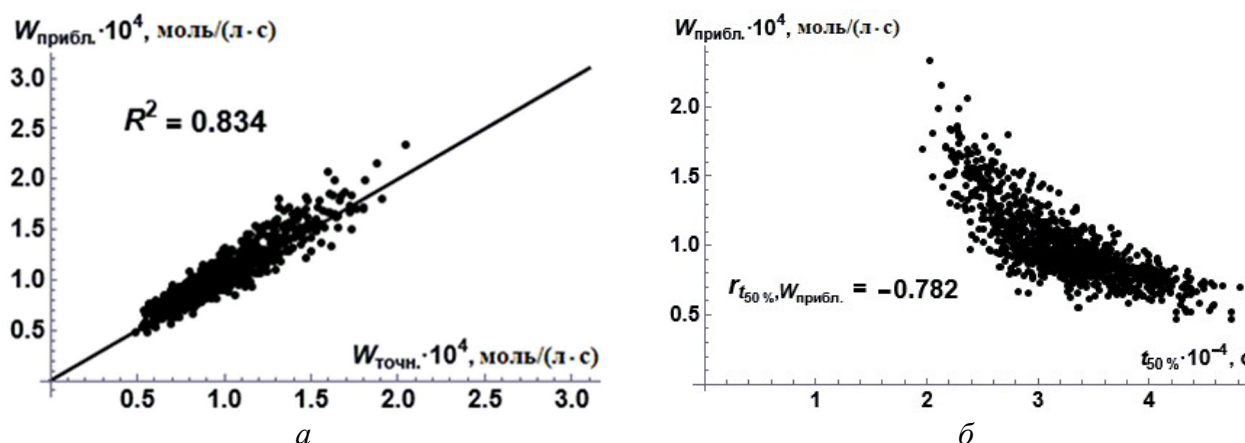


Рис. 2.23. Сравнение величин, рассчитанных по приближенным формулам (оси ординат), и величин, рассчитанных в результате численного решения системы уравнений кинетической модели (оси абсцисс) при случайной генерации значений констант скоростей реакций: а – скорость полимеризации W ; б – корреляция между временем достижения конверсией метилметакрилата значения 50% $t_{50\%}$ и скоростью полимеризации W ; R^2 – коэффициент детерминации; $r_{t_{50\%}, W_{\text{прибл.}}}$ – линейный коэффициент корреляции между $W_{\text{прибл.}}$ и $t_{50\%}$

Линейный коэффициент корреляции между $W_{\text{прибл.}}$ и $t_{50\%}$ составил -0.782 (рис. 2.23, б), то есть между $W_{\text{прибл.}}$ и $t_{50\%}$ существует сильная отрицательная корреляция. Таким образом, показано, что существует сильная связь: чем выше приближенно рассчитанное значение скорости полимеризации на начальном участке временной зависимости конверсии метилметакрилата, тем меньше «точно» рассчитанное время достижения конверсии метилметакрилата 50%. То есть большинство из 1000 сгенерированных временных зависимостей конверсии метилметакрилата не обладали непредсказуемо изменяемой нелинейной формой и значение $W_{\text{прибл.}}$ предсказывает не только начальный линейный участок, но и всю форму временной зависимости конверсии метилметакрилата.

В табл. 2.8 показаны существенно различные наборы констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, которые позволяют получить одно и то же расчетное значение скорости полимеризации. Причем это относится как к значениям скорости полимеризации, рассчитанным по приближенной аналитической формуле, так и к значениям скорости полимеризации, рассчитанным в результате численного решения уравнений кинетической модели. Результаты, представленные в табл. 2.8, демонстрируют неединственность решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных данных о скорости полимеризации.

Таблица 2.8

Различные наборы констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, позволяющие одинаково точно описывать скорость полимеризации ($W_{\text{прибл}} \approx W_{\text{точн}}$).

$W_{\text{прибл}}^*$	$9.41 \cdot 10^{-5}$	$9.43 \cdot 10^{-5}$	$9.43 \cdot 10^{-5}$	$9.44 \cdot 10^{-5}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$
$W_{\text{точн}}$	$9.61 \cdot 10^{-5}$	$9.42 \cdot 10^{-5}$	$9.22 \cdot 10^{-5}$	$9.73 \cdot 10^{-5}$	$9.21 \cdot 10^{-5}$	$9.19 \cdot 10^{-5}$
k_{c1}	$4.70 \cdot 10^{-1}$	$1.39 \cdot 10^{-1}$	$3.69 \cdot 10^{-1}$	$2.23 \cdot 10^{-1}$	$1.68 \cdot 10^{-1}$	$1.41 \cdot 10^{-1}$
k_{f1}	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$0.42 \cdot 10^{-4}$	$0.80 \cdot 10^{-4}$	$0.88 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$0.46 \cdot 10^{-4}$
k_{a1}	$1.66 \cdot 10^3$	$2.89 \cdot 10^3$	$2.11 \cdot 10^3$	$1.85 \cdot 10^3$	$1.70 \cdot 10^3$	$4.03 \cdot 10^3$
k_{a2}	$3.49 \cdot 10^8$	$2.35 \cdot 10^8$	$2.98 \cdot 10^8$	$2.11 \cdot 10^8$	$1.95 \cdot 10^8$	$2.53 \cdot 10^8$
k_{f2}	$0.45 \cdot 10^4$	$1.19 \cdot 10^4$	$0.59 \cdot 10^4$	$1.30 \cdot 10^4$	$1.52 \cdot 10^4$	$0.86 \cdot 10^4$
k_{a3}	$2.05 \cdot 10^6$	$1.82 \cdot 10^6$	$2.19 \cdot 10^6$	$1.58 \cdot 10^6$	$2.52 \cdot 10^6$	$1.40 \cdot 10^6$
k_{f3}	$4.73 \cdot 10^{-3}$	$7.62 \cdot 10^{-3}$	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$6.22 \cdot 10^{-3}$	$9.54 \cdot 10^{-3}$	$5.32 \cdot 10^{-3}$
k_{a4}	$2.69 \cdot 10^5$	$6.72 \cdot 10^5$	$4.15 \cdot 10^5$	$3.08 \cdot 10^5$	$4.10 \cdot 10^5$	$3.37 \cdot 10^5$
k_{f4}	$1.27 \cdot 10^1$	$1.13 \cdot 10^1$	$1.15 \cdot 10^1$	$1.00 \cdot 10^1$	$0.74 \cdot 10^1$	$0.55 \cdot 10^1$
$k_{c.m.}$	$1.36 \cdot 10^0$	$0.94 \cdot 10^0$	$1.66 \cdot 10^0$	$1.73 \cdot 10^0$	$0.67 \cdot 10^0$	$0.66 \cdot 10^0$
k_{p2}	$2.85 \cdot 10^0$	$5.51 \cdot 10^0$	$3.47 \cdot 10^0$	$2.35 \cdot 10^0$	$2.10 \cdot 10^0$	$3.41 \cdot 10^0$
k_{add}	$1.46 \cdot 10^1$	$2.64 \cdot 10^1$	$3.09 \cdot 10^1$	$2.53 \cdot 10^1$	$1.09 \cdot 10^1$	$1.34 \cdot 10^1$
k_{a5}	$3.97 \cdot 10^2$	$1.28 \cdot 10^2$	$1.25 \cdot 10^2$	$2.13 \cdot 10^2$	$2.49 \cdot 10^2$	$3.29 \cdot 10^2$
k_{a6}	$2.60 \cdot 10^2$	$5.29 \cdot 10^2$	$2.95 \cdot 10^2$	$5.36 \cdot 10^2$	$5.82 \cdot 10^2$	$3.94 \cdot 10^2$
k_{f6}	$1.65 \cdot 10^2$	$4.48 \cdot 10^2$	$3.27 \cdot 10^2$	$1.30 \cdot 10^2$	$1.21 \cdot 10^2$	$2.43 \cdot 10^2$
k_{c2}	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$0.70 \cdot 10^{-3}$	$0.44 \cdot 10^{-3}$	$0.47 \cdot 10^{-3}$
k_{fc2}	$1.33 \cdot 10^{-6}$	$0.83 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-6}$	$0.66 \cdot 10^{-6}$	$0.58 \cdot 10^{-6}$	$0.56 \cdot 10^{-6}$

*размерность скорости полимеризации – моль/(л·с), размерность констант скоростей реакций: для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с)

В п. 2.3 определены приближенные аналитические формулы для расчета концентраций титаноцендихлорида ($[Mc]$), радикально растущих (μ_{10}) и спящих (μ'_{10}) цепей, активатора Mc' ($[Mc']$), аддуктов Ad_{210} (μ_{2100}) и Ad_{200} (μ_{2000}), координационных активных центров Ad_{201} (μ_{2010}) и скорости полимеризации W . Алгебраические комбинации констант скоростей реакций в этих формулах –

приближенные нелинейные параметрические функции. Именно значения приближенных нелинейных параметрических функций, а не значения констант скоростей реакций определяют результат расчета по полученным приближенным аналитическим формулам.

Показано, что в рассмотренной локальной области параметров модели ($0.5k$, $2k$) скорость полимеризации может быть рассчитана по приближенной формуле $W_{\text{прибл}}$. Одному и тому же значению скорости полимеризации $W_{\text{прибл}}$ могут соответствовать различные значения констант скоростей реакций (табл. 2.8). Этот факт говорит о неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных данных о скорости полимеризации.

Следует отметить, что представленный в данной диссертации подход определения приближенных нелинейных параметрических функций абсолютно не учитывает экспериментальную информацию о молекулярно-массовых характеристиках полиметилметакрилата. При выводе аналитических уравнений для расчета среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата необходимо использовать уравнения кинетической модели, содержащие моменты молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы 1-го и 2-го порядков соответственно. Вывод этих уравнений в данной диссертации не был осуществлен, поскольку он значительно сложнее, чем вывод аналитического уравнения для расчета скорости полимеризации, требующий использования только уравнений кинетической модели с моментами молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы 0-го порядка. Чтобы устранить этот недостаток проведенного исследования, в дальнейшем планируется определить нелинейные параметрические функции, определяющие форму конверсионных зависимостей молекулярных масс полиметилметакрилата.

Результаты, представленные в главе 2 диссертации, опубликованы в статье [210] и тезисах докладов конференций [211, 212].

ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО МАКРОИНИЦИАТОРА

В главе 3 представлено решение 4-ой задачи диссертации – задачи установления кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различных условиях этого процесса (различных условиях синтеза макроинициатора и температуре полимеризации).

Композиция «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» может использоваться в качестве клея. Макроинициатор сочетает в себе как функцию высокомолекулярной добавки, повышающей вязкость клея, так и функцию вещественного инициатора, который не будет требовать специальных условий хранения (в сосудах, проницаемых для кислорода, так как кислород не должен ингибировать координационный рост цепи): пока новая порция метилметакрилата не будет добавлена, полимеризация не начнется.

Применение акрилового клея на основе композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» позволит решить еще ряд проблем.

Первая проблема – ползучесть клеевого соединения при повышенных температурах [213]. Данная проблема вызвана тем, что полиакрилаты – это термопласты, размягчающиеся при нагреве. Для решения этой проблемы в классических рецептурах акриловых клеев применяются сшивающие агенты, такие как полифункциональные мономеры (бис-цианакрилаты или алкенилцианакрилаты), которые при полимеризации образуют поперечные связи [213]. Клеевое соединение, полученное в результате отверждения композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат», без дополнительных добавок не должно обладать высокой ползучестью из-за различий в механизмах радикально-координационной полимеризации и

свободнорадикальной полимеризации. Рост полимерных цепей при отверждении композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» имеет безобрывный характер, что будет приводить к получению более высокомолекулярного полиакрилата с повышенным модулем упругости и пониженной ползучестью по сравнению с полиакрилатом, образующимся в результате отверждения классического акрилового клея.

Вторая проблема – ингибирование свободно-радикальной полимеризации кислородом воздуха [194], что требует создания инертной (чаще всего азотной) среды при склеивании изделий классическим акриловым клеем. Поскольку отверждение композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» преимущественно происходит в результате координационного роста цепи, влияние концентрации кислорода на скорость отверждения будет минимально.

С помощью кинетической модели¹⁵ радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, представленной в п. 2.1, проведены вычислительные эксперименты, в ходе которых установлено влияние на состав макроинициатора и скорость отверждения клеевой композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» условий синтеза макроинициатора (температуры синтеза T_c , отношение начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила $[Mc]_0/[I]_0$) и условий отверждения (температуры отверждения $T_{отв}$). Результаты вычислительных экспериментов представлены на рис. 3.1 и 3.2.

В результате вычислительных экспериментов установлены следующие закономерности.

1. Поскольку в макроинициаторе наблюдается следующее соотношение начальных концентраций его компонентов $\mu'_{2200}, \mu_{1200}, \mu_{1210} \ll \mu_{2100}, \mu_{2000}, \mu_{2010}$ (рис. 3.2), скорости реакций пути превращения $Mc \rightarrow Ad_{220} \rightarrow (Ad_{120}, Ad_{121})$ во много

¹⁵ Данная модель описывает как синтез полиметилметакрилатного макроинициатора, так и полимеризацию метилметакрилата с участием макроинициатора. Разница между этими двумя расчетами заключается только в начальных условиях расчетов. В первом случае концентрации инициатора и титаноцендихлорида не равны 0, а концентрации титаноцендихлорида с радикально растущими цепями равны 0, во втором случае наоборот.

раз меньше скоростей реакций пути превращения
 $Mc \rightarrow Mc' \rightarrow Ad_{210} \rightarrow Ad_{200} \rightarrow Ad_{201}$.



Рис. 3.1. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата в процессе отверждения клеевой композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» при различной температуре синтеза макроинициатора (а), различном отношении $[Mc]_0/[L]_0$ при синтезе (б) и различной температуре отверждения (в); отбор макроинициатора для клеевой композиции проводился при $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; условия процессов указаны на рисунке

2. Концентрации всех компонентов макроинициатора преимущественно возрастают с увеличением как температуры синтеза макроинициатора (рис. 3.2, а), так и отношения $[Mc]_0/[L]_0$ (рис. 3.2, б). В первом случае это связано с тем, что $E_{c1} < E_{f1}$ и $E_{c2} < E_{fc2}$. Это значит, что с увеличением температуры значения констант скоростей реакций распада аддуктов, состоящих из титаноцендихлорида с пероксидом бензоила или метилметакрилатом, k_{f1} , k_{fc2} возрастают быстрее, чем

значения констант скоростей реакций образования этих аддуктов k_{c1} , k_{c2} . Аддукты становятся менее стабильны, и большая доля титаноцендихлорида пребывает в свободном виде. То есть при увеличении T_c (как и при увеличении $[Mc]_0/[I]_0$) возрастает усредненная по времени процесса синтеза макроинициатора концентрация $[Mc]$. Поэтому скорость реакций маршрута $Mc \rightarrow Mc' \rightarrow Ad_{210} \rightarrow Ad_{200} \rightarrow Ad_{201}$, а значит, и концентрации данных аддуктов, возрастают.

3. С возрастанием содержания в макроинициаторе координационных активных центров Ad_{201} (рис. 3.2), то есть при росте температуры синтеза макроинициатора (рис. 3.1, а) и отношения $[Mc]_0/[I]_0$ (рис. 3.1, б), наблюдается увеличение скорости отверждения клеевой композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» (рис. 3.1).

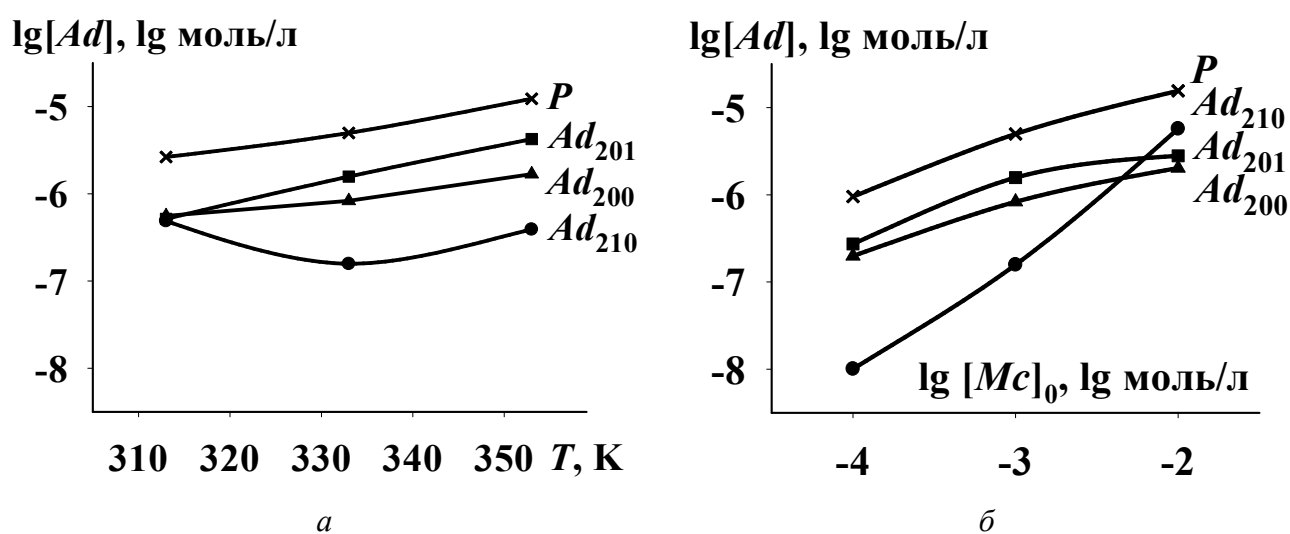


Рис. 3.2. Концентрации компонентов макроинициатора, синтезированного при различной температуре (а) и различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ (б); отбор макроинициатора для клеевой композиции проводился при $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; концентрации аддуктов Ad_{220} , Ad_{120} , Ad_{121} не приведены на графиках из-за очень низких значений (10^{-15} - 10^{-12} ммоль/л).

4. Увеличение температуры отверждения клеевой композиции закономерно приводит к возрастанию скорости отверждения (рис. 3.1, в). Как показано в работе [191], линейный вид временных зависимостей конверсии метилметакрилата при

отверждении клеевой композиции вызван тем, что из чередующихся реакций координационного роста цепи $Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$ и $Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$ вторая реакция является лимитирующей. Это значит, что возрастание скорости отверждения клеевой композиции с увеличением температуры отверждения $T_{отв}$ вызвано ростом значения константы скорости k_{p2} .

С помощью кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида в главе 3 диссертации установлены кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различных условиях этого процесса (различных условиях синтеза макроинициатора и температуре полимеризации). Эти закономерности фактически демонстрируют связь скорости отверждения клеевой композиции «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» с составом макроинициатора, полученного радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, и с условиями синтеза макроинициатора. На основе кинетической модели рассматриваемого процесса проведен вычислительный эксперимент, в ходе которого установлено, что с возрастанием содержания в макроинициаторе координационных активных центров, то есть при росте температуры синтеза макроинициатора и отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила $[Mc]_0/[I]_0$, наблюдается увеличение скорости отверждения клеевой композиции. Увеличение температуры отверждения клеевой композиции также закономерно приводит к возрастанию скорости отверждения.

Результаты, представленные в главе 3 диссертации, опубликованы в статье [214] и тезисах докладов конференций [215-217].

На разных этапах выполнения данной работы соавторами в публикациях [210-212, 214-217] являлись К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин, А.А. Осипов, А.В. Беккер, Э.М. Сабитова, А.О. Кайдарова, Я.Л. Люлинская, С.В. Колесов. К.А. Терещенко – руководитель диссертации – поставил цель и задачи, принимал участие в обсуждении результатов и выводов диссертации и написании публикаций. Н.В. Улитин и Д.А. Шиян принимали участие в обсуждении результатов диссертации и написании публикаций, осуществляли консультации в сфере решения прямых и обратных кинетических задач. С.В. Колесов принимал участие в обсуждении экспериментальных данных, полученных под его руководством и использованных для решения обратных кинетических задач в диссертации. А.А. Осипов, А.В. Беккер, Э.М. Сабитова, А.О. Кайдарова, Я.Л. Люлинская оказывали помощь на этапе визуализации результатов решения прямых задач химической кинетики. О.В. Стоянов консультировал по вопросам технологии отверждения акрилового клея.

Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В рамках кинетического моделирования обоснован механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Согласно этому механизму титаноцендихлорид имеет 4 независимых пути превращения: 3 полностью обратимых (каталитический цикл, в ходе которого распадается инициатор – пероксид бензоила; образование неактивного комплекса титаноцендихлорида с метилметакрилатом; отщепление атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью с последующим образованием координационных активных центров) и 1 необратимый (прямое присоединение радикально растущей цепи к титаноцендихлориду с последующим образованием неактивных аддуктов).

2. В результате кинетического анализа каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата при температуре 333 К и начальных концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида 1 ммоль/л установлено, что:

- наиболее значимыми реакциями механизма каталитического действия титаноцендихлорида являются реакции титаноцендихлорида с пероксидом бензоила и метилметакрилатом и координационный рост цепи;

- в начальный период полимеризации большинство радикально растущих цепей образуются не в результате самопроизвольного распада пероксида бензоила, а в результате его взаимодействия с титаноцендихлоридом со скоростью порядка 10^{-7} моль/(л·с), почти все радикально растущие цепи отщепляют атом хлора от титаноцендихлорида, превращаясь в спящие цепи также со скоростью порядка 10^{-7} моль/(л·с);

- после 100 с полимеризации концентрации радикально растущих и спящих цепей определяются из условия квазиравновесия в обратимой реакции отщепления атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью, но из-за низкой концентрации титаноцендихлорида концентрация радикально растущих цепей снижается недостаточно, чтобы характеристическое время обрыва цепи (10 с) стало

сопоставимо с временем полимеризации (35000 с), поэтому режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи полноценно не реализуется.

- большинство молекул титаноцендихлорида превращается в неактивный комплекс в результате взаимодействия титаноцендихлорида с метилметакрилатом, скорость этой реакции составляет порядка 10^{-5} моль/(л·с) в начальный период полимеризации.

- прямое присоединение радикально растущей цепи к титаноцендихлориду с последующим образованием неактивных аддуктов – единственный незначимый путь превращения титаноцендихлорида, который может быть исключен из механизма его каталитического действия в результате редукции этого механизма; скорость прямого присоединения радикально растущей цепи к титаноцендихлориду составляет порядка 10^{-12} моль/(л·с).

3. Установлена неединственность решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных данных о скорости полимеризации. Установлено, что решением этой задачи являются приближенные нелинейные параметрические функции – алгебраические комбинации констант скоростей реакций. Эти функции определяются в результате аналитического решения уравнений кинетической модели, после их упрощения с учетом квазистационарных и квазиравновесных приближений.

4. Установлено, что скорость полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, возрастает с увеличением концентрации координационных активных центров в макроинициаторе, что происходит при увеличении температуры синтеза полиметилметакрилата от 313 до 353 К и увеличении отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила от 0.1 до 10 (при начальной концентрации пероксида бензоила 1 ммоль/л).

В дальнейшем данное исследование может быть продолжено в нескольких направлениях.

Во-первых, представляет интерес обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием другого инициатора – азобисизобутиронитрила. Представляют интерес вопросы: останется ли скорость взаимодействия титаноцендихлорида с этим инициатором той же, что и с пероксидом бензоила, и останется ли это взаимодействие вообще.

Во-вторых, представляет интерес обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации другого мономера. В механизме из данной работы метилметакрилат и радикально растущие полиметилметакрилатные цепи координируются к атому титана исключительно атомами кислорода. Представляет интерес вопрос: каков будет механизм каталитического действия титаноцендихлорида в случае мономера, не содержащего кислород, например, стирола.

В-третьих, представления, сформированные благодаря квантово-химическим расчетам А.К. Фризен, приписывают каждой уникальной паре металлоцен + мономер уникальный механизм радикально-координационной полимеризации. Представляет интерес разработка универсальной кинетической схемы, позволяющей теоретически описать любую радикально-координационную полимеризацию независимо от типа мономера и металлоцена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marin, G.B. Kinetics of chemical reactions: decoding complexity / G.B. Marin, G.S. Yablonsky, D. Constales. – Weinheim: Wiley, 2019. – 464 p.
2. Wisniak, J. The history of catalysis. From the beginning to Nobel prizes / J. Wisniak // Educación Química. – 2010. – V. 21, №1. – P. 60-69.
3. Davy, H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures; with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame / H. Davy // Proceedings of the Royal Society of London. – 1815. – V. 2, №0. – P. 61-62.
4. Döbereiner. Neu entdeckte merkwürdige eigenschaften des suboxyds des platins, des oxydirten schwefel-platins und des metallischen platin-staubes / Döbereiner // Annalen der Physik und der Physikalischen Chemie. – 1823. – V. 74, №7. – P. 269-273.
5. Henry, W. On the action of finely divided platinum on gaseous mixtures, and its applications to their analysis / W. Henry // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1824. – V. 114, №0. – P. 266-289.
6. Henry, W. On the actions of finely-divided platinum on gaseous mixtures, and its application to their analysis / W. Henry // The Philosophical Magazine. – 1825. – V. 65, №324. – P. 269-283.
7. Wilhelmy, L. Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet / L. Wilhelmy // Annalen der Physik. – 1850. – V. 157, №12. – P. 481-580.
8. Williamson, A.W. Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherification / A.W. Williamson // Notices of the Proceedings at the Meetings of Members of the Royal Institution. – 1851-1854. – V. 1. – P. 7-24.
9. Waage, P. Studies concerning affinity / P. Waage, C.M. Gulberg // Journal of Chemical Education. – 1986. – V. 63, №12. – P. 1044-1047.
10. Van't Hoff, J.H. Études de dynamique chimique (“studies in chemical dynamics”) / J.H. Van't Hoff. – Amsterdam: Frederik Muller, 1884. – 214 p.

- 11.** Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
- 12.** Kirchhoff, S.K. Die entdeckung der leichten umwandlung der stärke in zucker / S.K. Kirchhoff // Bull Neusten Wiss Naturwiss. – 1811. – V. 10. – P. 88-92.
- 13.** Payen, A. Memoir on diastase, the principal products of its reactions, and their applications to the industrial arts / A. Payen, J.F. Persoz // Annales de Chimie et de Physique. – 1833. – V. 53. – P. 73-92.
- 14.** Wegscheider, R. Über simultane gleichgewichte und die beziehungen zwischen thermodynamik und reactions kinetik homogener systeme / R. Wegscheider // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. – 1901. – V. 32. – P. 849-906.
- 15.** Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1916. – V. 38, №11. – P. 2221-2295.
- 16.** Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1917. – V. 39, №9. – P. 1848-1906.
- 17.** Langmuir, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – V. 40, №9. – P. 1361-1403.
- 18.** Temkin, M.I. Kinetics of heterogeneous catalysis / Journal of Physical Chemistry (USSR). – 1940. – V. 14. – P. 1153-1158.
- 19.** Зельдович, Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика / Я.Б. Зельдович. – М.: Наука, 1984. – 374 с.
- 20.** Франк-Каменецкий, Д.А. Условия применимости метода Боденштейна в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий // Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14, № 5-6. – С. 695-700.
- 21.** Андрушкевич, Т.В. Научное наследие Георгия Константиновича Борескова / Т.В. Андрушкевич, В.И. Бухтияров // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, №2. – С. 152-168. (англ. версия: Andrushkevich, T.V. Scientific heritage of Georgii

Konstantinovich Boreskov / T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60, №2. – P. 123-136.)

22. Boudart, M. *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions* / M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou. – Princeton: Princeton University Press, 1984. – 222 p.

23. Боресков, Г.К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды / Г.К. Боресков // *Кинетика и катализ*. – 1980. – Т. 21, №1. – С. 5-16. (англ. версия: Boreskov, G.K. Influence of the reaction medium on the properties of solid catalysts / G.K. Boreskov // *Kinetics and Catalysis*. – 1980. – V. 21, №1. – P. 1-10.)

24. Marin, G.B. *Kinetics of chemical processes: from molecular to industrial scale* / G.V. Marin, V.V. Galvita, G.S. Yablonsky // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 404. – P. 745-759.

25. Varma, A. *Mathematical methods in chemical engineering* / A. Varma, M. Morbidelli. – Oxford: Oxford University Press, 1997. – 690 p.

26. Froment, G.F. *Catalytic kinetics: modelling* / G.F. Froment, L.H. Hosten // *Catalysis: Science and Technology*. – 1981. – P. 97-170.

27. Gear, C.W. The automatic integration of ordinary differential equations / C.W. Gear // *Communications of the ACM*. – 1971. – V. 14, №3. – P. 176-179.

28. Green, W.H. Predictive kinetics: a new approach for the 21st century / W.H. Green // *Advances in Chemical Engineering*. – 2007. – V. 32. – P. 1-51.

29. Aris, R. An analysis of chemical reactor stability and control – I: the possibility of local control, with perfect or imperfect control mechanisms / R. Aris, N.R. Amundson // *Chemical Engineering Science*. – 1958. – V. 7, №3. – P. 121-131.

30. Aris, R. An analysis of chemical reactor stability and control – II: the evolution of proportional control / R. Aris, N.R. Amundson // *Chemical Engineering Science*. – 1958. – V. 7, №3. – P. 132-147.

31. Aris, R. An analysis of chemical reactor stability and control – III: the principles of programming reactor calculations. Some extensions / R. Aris, N.R. Amundson // *Chemical Engineering Science*. – 1958. – V. 7, №3. – P. 148-155.

- 32.** Aris, R. Introduction to the analysis of chemical reactors / R. Aris. – New York: Prentice-Hall, 1966. – 337 p.
- 33.** Aris, R. Elementary chemical reactor analysis / R. Aris. – New York: Prentice-Hall, 1969. – 352 p.
- 34.** Aris, R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts: the theory of the steady state / R. Aris. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 661 p.
- 35.** Eigen, M. Determination of general and specific ionic interactions in solution / M. Eigen // Discussions of the Faraday Society. – 1957. – V. 24. – P. 25-36.
- 36.** Glansdorff, P. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations / P. Glansdorff, I. Prigogine. – New York: Wiley-Interscience, 1971. – 306 p.
- 37.** Nicolis, G. Self-organization in nonequilibrium systems / G. Nicolis, I. Prigogine. – New York: Wiley, 1977. – 491 p.
- 38.** Prigogine, I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3 edition / I. Prigogine. – New York: Wiley-Interscience, 1967. – 147 p.
- 39.** Wei, J. The structure and analysis of complex reaction systems / J. Wei, C.D. Prater // Advances in Catalysis. – 1962. – V. 13. – P. 203-392.
- 40.** Feinberg, M. Toward a Theory of Process Synthesis / M. Feinberg // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – V. 41. – P. 3751-3761.
- 41.** Horn, F. General mass action kinetics / F. Horn, R. Jackson // Archive for Rational Mechanics and Analysis. – 1972. – V. 47, №2. – P. 81-116.
- 42.** Feinberg, M. On chemical kinetics of a certain class / M. Feinberg // Archive for Rational Mechanics and Analysis. – 1972. – V. 46, №1. – P. 1-41.
- 43.** Clarke, B.L. Stability analysis of a model reaction network using graph theory / B.L. Clarke // The Journal of Chemical Physics. – 1974. – V. 60, №4. – P. 1493-1501.
- 44.** Volpert, A.I. Analysis in classes of discontinuous functions and the equations of mathematical physics / A.I. Volpert, S.I. Khudiaev // M.: Nauka, 1975. – 396 p.
- 45.** Gorban, A.N. On the problem of boundary equilibrium points / A.N. Gorban // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1980. – V. 15, №3. – P. 315-319.

46. Wei, J. Axiomatic treatment of chemical reaction systems / J. Wei // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36, №6. – P. 1578-1584.
47. Саясов, Ю.С. Обоснование и условия применимости метода квазистационарных концентраций Семенова – Боденштейна / Ю.С. Саясов, А.Б. Васильева. // Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29, №5. С. 802-808.
48. Yablonskii, G.S. Kinetic models of catalytic reactions / G.S. Yablonskii, V.I. Bykov, V.I. Elokhin, A.N. Gorban. – Amsterdam: Elsevier Science, 1991. – 391 p.
49. Быков, В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И. Быков. – М.: КомКнига, 2006. – 328 с.
50. Bykov, V.I. “Structure of complex catalytic reactions: thermodynamic constraints in kinetic modeling and catalyst evaluation”. Comments / V.I. Bykov // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1987. – V. 26, №9. – P. 1943-1944.
51. Maas, U. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space / U. Maas, S.B. Pope // Composition and Flame. – 1992. – V. 88, №3-4. – P. 239-264.
52. Gol'dshtein, V.M. Integral manifolds in chemical kinetics and combustion / V.M. Gol'dshtein, V.A. Sobolev // Singularity Theory and Some Problems of Functional Analysis. – 1992. – V. 153, №2. – P. 73-92.
53. Gorban, A.N. Invariant manifolds for physical and chemical kinetics / A.N. Gorban, I.V. Karlin. – Berlin: Springer, 2005. – 495 p.
54. Gorban, A.N. Quasi-equilibrium closure hierarchies for the Boltzmann equation / A.N. Gorban, I.V. Karlin // Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. – 2006. – V. 360, №2. – P. 325-364.
55. Bykov, V. Singularly perturbed vector fields / V. Bykov, I. Goldfarb, V. Gol'dshtein // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – V. 55. – P. 28-44.
56. Bykov, V. On a decomposition of motions and model reduction / V. Bykov, V. Gol'dshtein // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 138. – P. 1-15.
57. Bykov, V. On a modified version of ILDM approach: asymptotic analysis based on integral manifolds / V. Bykov, I. Goldfarb, V. Gol'dshtein // IMA Journal of Applied Mathematics. – 2006. – V. 71, №3. – P. 359-382.

58. Bykov, V. System decomposition technique for spray modelling in CFD codes / V. Bykov, I. Goldfarb, V. Gol'dshtein, S. Sazhin, E. Sazhina // *Computers and Fluids*. – 2007. – V. 36, №3. – P. 601-610.

59. Bykov, V. Simple global reduction technique based on decomposition approach / V. Bykov, V. Gol'dshtein, U. Maas // *Combustion Theory and Modelling*. – 2008. – V. 12, №2. – P. 389-405.

60. Gorban, A.N. Dynamic and static limitation in multiscale reaction networks, revisited / A.N. Gorban, O. Radulescu // *Advances in Chemical Engineering*. – 2008. – V. 34. – P. 103-173.

61. Radulescu, O. Robust simplifications of multiscale biochemical networks / O. Radulescu, A.N. Gorban, A. Zinovyev, A. Lilienbaum // *BMC Systems Biology*. – 2008. – V. 2, №86. – P. 1-25.

62. Zinovyev, A. Dynamical modeling of microRNA action on the protein translation process / A. Zinovyev, N. Morozova, N. Nonne, E. Barillot, A. Harel-Bellan, A.N. Gorban // *BMC Systems Biology*. – 2010. – V. 4, №13. – P. 1-24.

63. Gorban, A.N. Asymptotology of chemical reaction networks / A.N. Gorban, O. Radulescu, A.Y. Zinovyev // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65, №7. – P. 2310-2324.

64. Gleaves, J.T. Temporal analysis of products (TAP)-A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution / J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler // *Catalysis Reviews*. – 1988. – V. 30, №1. – P. 49-116.

65. Gleaves, J.T. TAP-2: an interrogative kinetics approach / J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – V. 160, №1. – P. 55-88.

66. Yablonskii, G.S. Decoding complexity of chemical reactions / G.S. Yablonskii // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 48, №5. – P. 608-613.

67. Боресков, Г.К. Моделирование химических реакторов / Г.К. Боресков, М.Г. Слинько // *Теоретические Основы Химической Технологии*. – 1967. – Т. 1, №1. – С. 5-16.

68. Исмагилова, А.С. Обратные задачи химической кинетики / А.С. Исмагилова, С.И. Спивак. – Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 117 с.

69. Исмагилова, А.С. Автоматизация метода декомпозиции для анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач / А.С. Исмагилова, Л.Р. Пыжьянова, С.И. Спивак // Вестник Башкирского Университета. – 2016. – Т. 21, №1. – С. 9-13.

70. Гиззатова, Э.Р. О методе поиска базиса нелинейных параметрических функций для полимеризационных процессов / Э.Р. Гиззатова, А.С. Исмагилова, С.И. Спивак, С.Л. Подвальный // Химическая Физика. – 2018. – Т. 37, №12. – С. 58-62.

71. Исмагилова, А.С. Разработка и автоматизация алгоритма определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант / А.С. Исмагилова, З.А. Хамидуллина, С.И. Спивак // Катализ в промышленности. – 2019. – Т. 19, №4. – С. 252-257.

72. Исмагилова, А.С. Теоретико-графовая интерпретация обратных задач химической кинетики / А.С. Исмагилова, З.А. Хамидуллина, С.И. Спивак, Н.Д. Морозкин // Химия Высоких Энергий. – 2019. – Т. 53, №6. – С. 423-427.

73. Хамидуллина, З.А. Определение базиса нелинейных параметрических функций химических реакций / З.А. Хамидуллина, А.С. Исмагилова, С.И. Спивак // Вычислительные технологии. – 2020. – Т. 25, №3. – С. 29-34.

74. Yablonskii, G.S. Kinetic models of heterogeneous catalysis / G.S. Yablonskii, V.I. Elokhnin // Perspectives in Catalysis. – 1992. – P. 191-249.

75. Yablonsky, G.S. The principle of critical simplification in chemical kinetics / G.S. Yablonsky, I.M.Y. Mareels, M. Lazman // Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58, №21. – P. 4833-4842.

76. Constales, D. Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism / D. Constales, G.S. Yablonsky, G.B. Marin // Computers and Mathematics with Applications. – 2013. – V. 65, №10. – P. 1614-1624.

77. Yablonsky, G.S. Joint kinetics: a new paradigm for chemical kinetics and chemical engineering / G.S. Yablonsky, D. Constales, G.B. Marin // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2020. – V. 29. – P. 83-88.

78. Branco Pinto, D. New patterns in steady-state chemical kinetics: intersections, coincidences, map of events (two-step mechanism) / D. Branco Pinto, G. Yablonsky, G.B. Marin, D. Constales // *Entropy*. – 2015. – V. 17, №12. – P. 6783-6800.

79. Yablonsky, G.S. New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences, and special symmetrical relationships / G.S. Yablonsky, D. Constales, G.B. Marin // *Advanced in Chemical Physics*. – 2014. – V. 157. – P. 69-73.

80. Yablonsky, G.S. New invariant expressions in chemical kinetics / G.S. Yablonsky, D. Branco, G.B. Marin, D. Constales // *Entropy*. – 2020. – V. 22, №3. – P. 1-14.

81. Branco, P.D. New invariances for chemical reactions from ccaled incremental conversion (SIC) / P.D. Branco, G.S. Yablonsky, G.B. Marin, D. Constales // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – V. 184. – P.25-32.

82. Lazman, M.Z. Overall reaction rate equation of single-route complex catalytic reaction in terms of hypergeometric series / M.Z. Lazman, G.S. Yablonsky // *Advances in Chemical Engineering*. – 2008. – V. 34. – P. 47-102.

83. Vernuccio, S. Discerning complex reaction networks using automated generators / S. Vernuccio, L.J. Broadbelt // *AIChE Journal*. – 2019. – V. 65, №8. – P. 1-20.

84. Ugi, I. Computer-assisted solution of chemical problems – the historical development and the present state of the art of a new discipline of chemistry / I. Ugi, J. Bauer, K. Bley, A. Dengler, A. Dietz, E. Fontain, B. Gruber, R. Herges, M. Knauer, K. Reitsam, N. Stein // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – V. 32, №2. – P. 201-227.

85. Weng, J. Parallel Monte Carlo simulation of molecular weight distribution and chemical composition distribution for copolymerization on a graphics processing unit platform / J. Weng, X. Chen, Z. Yao, L.T. Biegler // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2015. – V. 24, №5. – P. 521-536.

86. Saeb, M.R. Molecular architecture manipulation in free radical copolymerization: an advanced Monte Carlo approach to screening copolymer chains with various comonomer sequence arrangements / M.R. Saeb, Y. Mohammadi, A.S. Pakdel, A. Penlidis // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2016. – V. 25, №4. – P. 369-382.

87. Mohammadi, Y. Intelligent Monte Carlo: a new paradigm for inverse polymerization engineering / Y. Mohammadi, M.R. Saeb, A. Penlidis, E. Jabbari, P. Zinck, F.J. Stadler, K. Matyjaszewski // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2018. – V. 27, №3. – Article1700106.

88. Zhymanski, R. Evolution of chain length distribution and microstructure of macromolecules in irreversible copolymerization proceeding with segmental exchange investigated with a new Monte Carlo algorithm / R. Zhymanski, S. Sosnowski // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2018. – V. 27, №5. - Article1800015.

89. ANSYS Fluent Theory Guide. – Southpointe: ANSYS, Inc., 2013. – 780 p.

90. De Rybel, N. An update on the pivotal role of kinetic modeling for the mechanistic understanding and design of bulk and solution RAFT polymerization / N. De Rybel, P.H.M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, C. Barner-Kowollik, D.R. D’hooge, G.B. Marin // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2016. – V. 26, №1. – Article1600048.

91. Bachmann, R. Extension of the method of moments in nonlinear free radical polymerization / R. Bachmann // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2017. – V. 26, №4. – Article1600097.

92. López-Domínguez, P. Modeling of RAFT copolymerization with crosslinking of styrene/divinylbenzene in supercritical carbon dioxide / P. López-Domínguez, J.C. Hernández-Ortiz, E. Vivaldo-Lima // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2017. – V. 27, №1. – Article1700064.

93. Masoumi, S. Model discrimination between RAFT polymerization models using sequential Bayesian methodology / S. Masoumi, T.A. Duever, A. Penlidis, R. Azimi, P. López-Domínguez, E. Vivaldo-Lima // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2018. – Article1800016.

94. Hillegers, L.T. Step-growth polymerized systems of general type “AfiBgi”: generating functions and recurrences to compute the MSD / L.T. Hillegers, J.J.M. Slot // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2015. – V. 24, №3. – P. 248-259.

95. Zhou, Y.-N. Copper(0)-mediated reversible-deactivation radical polymerization: kinetics insight and experimental study / Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, №18. – P. 6218-6229.

96. Siddique, M.N. Evaluating the role of nanomontmorillonite in bulk in situ radical polymerization kinetics of butyl methacrylate through a simulation model / M.N. Siddique, H.H. Redhwi, G.D. Verros, D.S. Achilias // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, №28. – P. 11303-11311.

97. Pladis, P. Mathematical modeling and simulation of vinylidene fluoride emulsion polymerization / P. Pladis, A.H. Alexopoulos, C. Kiparissides // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, №18. – P. 7352-7364.

98. Zoller, A. Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/BPO initiating system / A. Zoller, D. Gigmes, Y. Guillaneuf // *Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 6, №31. – P. 5719-5727.

99. Kryven, I. Transition into the gel regime for crosslinking radical polymerization in a continuously stirred tank reactor / I. Kryven, P.D. Iedema // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V. 126. – P. 296-308.

100. Yong, X. Modeling free radical polymerization using dissipative particle dynamics / X. Yong, O. Kuksenok, A.C. Balazs // *Polymer*. – 2015. – V. 72. – P. 217-225.

101. Gao, H. Acceleration of kinetic Monte Carlo method for the simulation of free radical copolymerization through scaling / H. Gao, L.H. Oakley, I.A. Konstantinov, S.G. Arturo, L.J. Broadbelt // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – V. 54, №48. – P. 11975-11985.

102. D’hooge, D.R. The strength of multi-scale modeling to unveil the complexity of radical polymerization / D.R. D’hooge, P.H.M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, G.B. Marin // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 58. – P. 59-89.

103. Pintos, E. Modeling of RAFT polymerization processes using an efficient Monte Carlo algorithm in julia / E. Pintos, C. Sarmoria, A. Brandolin, M. Asteasuain // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55, №31. – P. 8534-8547.

104. Claudino, M. Mechanistic kinetic modeling of thiol-Michael addition photopolymerizations via photocaged “superbase” generators: an analytical approach / *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, №21. – P. 8061-8074.

105. Sanz, B. Effect of confinement on the synthesis of PMMA in AAO templates and modeling of free radical polymerization / B. Sanz, N. Ballard, J.M. Asua, C. Mijangos // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №3. – P. 811-821.

106. Vongachariya, A. Effect of physical properties on accuracy enhancement of free radical polymerization model in tubular reactors / A. Vongachariya, C. Kiwjaroen, K. Kulajanpeng, S. Jirapongphan, N. Tiensai, W. Tanthapanichakoon // *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. – 2017. - V. 27. – P. 139-144.

107. Oechsler, B.F. Micromixing effects on the dynamic behavior of continuous free-radical solution polymerization tank reactors / B.F. Oechsler, P.A. Melo, J.C. Pinto // *Applied Mathematical Modeling*. – 2017. – V. 42. – P. 346-362.

108. Marien, Y.W. Kinetic Monte Carlo modeling extracts information on chain initiation and termination from complete PLP-SEC traces / Y.W. Marien, P.H.M. Van Steenberge, C. Barner-Kowollik, M.F. Reyniers, G.B. Marin, D.R. D’hooge // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №4. – P. 1371-1385.

109. Gegenhuber, T. Fusing light-induced step-growth processes with RAFT chemistry for segmented copolymer synthesis: a synergetic experimental and kinetic modeling study / T. Gegenhuber, L. De Keer, A.S. Goldmann, P.H.M. Van Steenberge, J.O. Mueller, M.-F. Reyniers, J.P. Menzel, D.R. D’hooge, C. Barner-Kowollik // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №17. – P. 6451-6467.

110. Gao, H. Application and comparison of derivative-free optimization algorithms to control and optimize free radical polymerization simulated using the kinetic Monte Carlo method / H. Gao, A. Waechter, I.A. Konstantinov, S.G. Arturo, L.J. Broadbelt // *Computers and Chemical Engineering*. – 2018. – V. 108. – P. 268-275.

111. Zurman, A. Mathematical modeling of reverse atom transfer radical polymerization in miniemulsion / A. Zurman, C. Sarmoria, A. Brandolin, M. Asteasuain // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 145. – P. 48-59.

112. Herrera-Ordonez, J. On the diffusive step of free-radical entry in emulsion polymerization and the applicability of the Smoluchowski rate coefficient / J. Herrera-Ordonez, C.L.A. Ricardo, D. Victoria-Valenzuela // *Colloids and Surfaces A*. – 2018. – V. 556. – P. 134-139.

113. Zapata-González, I. Pseudo-homopolymerization approach to predict the molecular weight distribution in the copolymerization via activator regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization / I. Zapata-González, E. Saldivar-Guerra, J. Ruiz-Villegas // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57, №36. – P. 12040-12054.

114. Urrea-Quintero, J.-H. A reduced-order multiscale model of a free-radical semibatch emulsion polymerization process / J.-H. Urrea-Quintero, S. Ochoa, H. Hernández // *Computers and Chemical Engineering*. – 2019. – V. 127. – P. 11-24.

115. Jung, J. Free radical polymerization simulation and molecular entanglement effect on large deformation behavior / J. Jung, C. Park, G.J. Yun // *European Polymer Journal*. – 2019. – V. 114. – P. 223-233.

116. Marien, Y.W. Particle by particle kinetic Monte Carlo tracking of reaction and mass transfer events in miniemulsion free radical polymerization / Y.W. Marien, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D'hooge, G.B. Marin // *Macromolecules*. – 2019. – V. 52, №4. – P. 1408-1423.

117. Lee, Y. Multicompartment model of an ethylene-vinyl acetate autoclave reactor: a combined computational fluid dynamics and polymerization kinetics model / Y. Lee, K. Jeon, J. Cho, J. Na, J. Park, I. Jung, J. Park, M.J. Park, W.B. Lee // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №36. – P. 16459-16471.

118. Roose, P. Non-steady scaling model for the kinetics of the photo-induced free radical polymerization of crosslinking networks // P. Roose, E. Vermoesen, S. Van Vlierberghe // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11, №14. – P. 2475-2484.

119. Laki, S. Experimental and mechanistic modeling study of self-initiated high-temperature polymerization of ethyl acrylate / S. Laki, A.A. Shamsabadi, H. Riazi, M.C. Gardy, A.M. Rappe, M. Soroush // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59, №6. – P. 2621-2630.

120. Keating, J.J. Radical lifetimes in atom transfer radical polymerization: a Monte Carlo and deterministic investigation / J.J. Keating, J.L. Plawsky // *Macromolecules*. – 2020. – V. 53, №17. – P. 7224-7238.

121. De Smit, K. Roadmap for monomer conversion and chain length-depended termination reactivity algorithms in kinetic Monte Carlo modeling of bulk radical polymerization / K. De Smit, Y.W. Marien, M. Edeleva, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D'hooge // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59, №52. – P. 22422-22439.

122. Urrea-Quintero, J.-H. Multiscale modeling of a free-radical emulsion polymerization process: numerical approximation by the finite element method / J.-H. Urrea-Quintero, M. Marino, H. Hernandez, S. Ochoa // *Computers and Chemical Engineering*. – 2020. – V. 140. – Article106974.

123. Arraez, F.J. Conformational distributions near and on the substrate during surface-initiated living polymerization: a lattice-based kinetic Monte Carlo approach / F.J. Arraez, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D'hooge // *Macromolecules*. – 2020. – V. 53, №12. – P. 4630-4648.

124. Abdallah, M. Coumarin derivatives as photoinitiators in photo-oxidation and photo-reduction processes and kinetic model for simulations of the associated polymerization profiles / M. Abdallah, A. Hijazi, J.-T. Lin, B. Graff, F. Dumur, J. Lalevée // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2020. – V. 2, №7. – P. 2769-2780.

125. Xie, H. Molecular dynamics simulations of photo-induced free radical polymerization / H. Xie, S. Basu, E.C. DeMeter // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2020. – V. 60, №12. – P. 6314-6327.

126. Liu, R. Adaptable parallel acceleration strategy for dynamic Monte Carlo simulations of polymerization with microscopic resolution / R. Liu, A. Armaou, X. Chen // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60, №17. – P. 6173-6187.

127. Feuerpfeil, A. Modeling semi-batch vinyl acetate polymerization processes / A. Feuerpfeil, M. Drache, L.-A. Jantke, T. Melchin, J. Rodríguez-Fernández, S. Beuermann // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60, №50. – P. 18256-18267.

128. Edeleva, M. In silico screening to achieve fast lab-scale nitroxide-mediated polymerization of n-butyl acrylate with maximal control over macromolecular properties / M. Edeleva, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D'hooge // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60, №47. – P. 16981-16992.

129. Clavijo, N.A. Continuous diabatic free-radical solution polymerization reactors: search engines for non-linear dynamical solutions / N.A. Clavijo, J.C. Pinto, P.A. Melo // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – V. 248. – Article117221.

130. Liu, G. Development of compartment model for inhibition of thermal runaway in free-radical polymerization / G. Liu, B.A. Wilhite // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – V. 258. – Article117758.

131. Yang, Y.-N. Deterministic modeling of non-adiabatic solution radical polymerization of n-butyl acrylate in light of runaway prevention / Y.-N. Yang, C.-X. Zhu, Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 450, №2. – Article138110.

132. Meimaroglou, D. A kinetic modeling framework for the peroxide-initiated radical polymerization of styrene in the presence of rubber particles from recycled tires / D. Meimaroglou, D. Florez, G.-H. Hu // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – V. 248. – Article117137.

133. Zou, W. Multiscale modeling and characterization of radical-initiated modification of molten polyolefins / W. Zou, A. Tupper, N.J. Rebello, D.S. Ranasinghe, W.H. Green, C. Couch, B.D. Olsen // *Macromolecules*. – 2022. – V. 55. – P. 5901-5915.

134. Wang, J. Numerical analysis of industrial styrene polymerization in nonideal tower reactors / J. Wang, J. Wang, L.-F. Feng // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2022. – V. 61. – P. 14334-14346.

135. Siqueira, J.S. Observation and modeling of a sharp oxygen threshold in aqueous free radical and RAFT polymerization / J.S. Siqueira, M. Crosley, W.F. Reed // The Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – V. 126, №51. – P. 10933-10947.

136. Agboluaje, M. Measurement and modeling of methyl acrylate radical polymerization in polar and nonpolar solvents / M. Agboluaje, R.A. Hutchinson // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2022. – V. 61, №19. – P. 6398-6413.

137. Roshchin, D.E. Free-radical polymerization in a droplet with initiation at the interface / D.E. Roshchin, S.A. Patlazhan, A.A. Berlin // European Polymer Journal. – 2023. – V. 190. – Article112002.

138. Liu, R. Monte Carlo simulation of photoinduced atom-transfer radical polymerization for dynamic microscopic properties / R. Liu, X. Lin, X. Chen, A. Armaou // Chemical Engineering Science. – 2023. – V. 276. – Article118811.

139. Bendre, A.M. Multi-equation bifurcation analysis of a free radical polymerization in a CSTR / A.M. Bendre, S.R. Inamdar, S.J. Parulekar // Materials Today: Proceedings. – 2023. – V. 72. – P. 242-249.

140. Trigilio, A.D. Toward an automated convergence tool for kinetic Monte Carlo simulation of conversion, distributions, and their averages in non-dispersed phase linear chain-growth polymerization / A.D. Trigilio, Y.W. Marien, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D'hooge // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2023. – V. 62, №6. – P. 2583-2593.

141. Pang, H.-W. Detailed multiphase chemical kinetic model for polymer fouling in a distillation column / H.-W. Pang, M. Forsuelo, X. Dong, R.E. Hawtof, D.S. Ranasinghe, W.H. Green // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2023. – V. 62. – P. 14266-14285.

142. Zeinali, E. How phase transfer increases the number of kinetic regimes from three to seven in nitroxide mediated polymerization of n-butyl acrylate in aqueous miniemulsion / E. Zeinali, Y.W. Marien, S.R. George, M.F. Cunningham, D.R. D'hooge, P.H.M. Van Steenberge // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 470. – Article144162.

143. Nevolianis, T. Kinetic modeling of a poly(n-vinylcarbolactam-co-glycidyl methacrylate) microgel synthesis a hybrid in silico and experimental approach / T. Nevolianis, N. Wolter, L.F. Kaven, L. Krep, C. Huang, A. Mhamdi, A. Mitsos, A. Pich, K. Leonhard // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2023. – V. 62, №2. – P. 893-902.

144. Li, W. Molecular dynamics simulations of ideal living polymerization: terminal model and kinetic aspects / W. Li // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2023. – V. 127. – P. 7624-7635.

145. Kandelhard, F. Kinetic modeling of the synthesis of poly(4-vinylpyridine) macro-reversible addition-fragmentation chain transfer agents for the preparation of block copolymers / F. Kandelhard, E. Pashayev, J. Schymura, P. Georgopoulos // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2023. – V. 62. – P. 8696-8708.

146. Fang, Y. Scaling acceleration algorithm for hybrid kinetic Monte Carlo simulation of linear radical polymerization / Y. Fang, H. Gao // *Macromolecules*. – 2023. – V. 56, №21. – P. 8484-8496.

147. Chen, X. Reactive molecular simulation with size extrapolation to bridge the polymerization mechanism and kinetics / X. Chen, L. Wu, M. Ge, X. Wang, N. Ren, H. Sun, X. Zhu // *Macromolecules*. – 2024. – V. 57. – P. 4285-4297.

148. Liu, R. Hybrid deterministic and stochastic approach for dynamic simulation of photoinduced atom-transfer radical polymerization processes with microscopic resolution / R. Liu, X. Lin, X. Chen, A. Armaou // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 487. – Article150385.

149. Farajzadehahary, K. The hidden secrets of the average number of radicals per particle (n) and their implications in control of emulsion polymerization reactors / K. Farajzadehahary, S. Hamzehlou, N. Ballard, J.M. Asua // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 487. – Article150681.

150. Ryu, Y. Multiphysics generalization in a polymerization reactor using physics-informed neural networks / Y. Ryu, S. Shin, W.B. Lee, J. Na // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – V. 298. – P. 1-11.

151. Aronovich, D.A. Structural acrylic adhesives: a critical review / D.A. Aronovich, L.B. Boinovich // *Progress in Adhesion and Adhesives*. – 2021. – V. 6, №15. – P. 651-708.

152. Boeder, C.W. Anaerobic and structural acrylic adhesives / C.W. Boeder // *Structural Adhesives*. – 1986. – P. 217-247.

153. Pat. US8067500 (B2). Curable composition, bonding method and assembly / Y. Hisha, K. Yoda; applicant Denki Kagaku Kogyo KK. – №US52913108A 20080828; 29.11.11.

154. Fields, J.T. A reactive acrylic adhesive for bonding polyolefins / J.T. Fields, A. Garton, J.P. Bell // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1995. – V. 9, №5. – P. 627-645.

155. Pat. US9676922 (B2). Heat and moisture resistant acrylic adhesive composition / X. Xie, A. Schneider; applicant IPS Corporation-Weld-On Div. – №US201514705260A 20150506; 13.06.17.

156. Pat. US20100297457 (A1). (Meth)acrylate composition with reduced oxygen inhibition / A. Kramer, S. Maier; applicant Sika Technology AG. – №US11922130; 08.03.06.

157. Pat. US20090288771 (A1). Surface-promoted cure of one-part radically curable compositions / D. Farrell, C.B. McArdle, M. Doherty; applicant Loctite (R&D) Limited. – US12470911; 22.05.09.

158. Dodonov, V.A. Radical bonding thermoplastics and materials with low surface energy using acrylate compositions / V.A. Dodonov, T.I. Starostina // *Polymer Science*. – 2018. – V. 11(D), №1. – P. 60-66.

159. Sonnenschein, M.F. Mechanism of trialkylborane promoted adhesion to low surface energy plastics / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, P.E. Kastl, D.J. Arriola, B.L. Wendt, D.L. Harrington // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37, №21. – P. 7974-7978.

160. Sonnenschein, M.F. Physical and chemical probes of the bond strength between trialkylboranes and amines and their utility as stabilized free radical polymerization catalysts / M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, O.D. Redwine, B.L. Wendt, N.G. Rondan // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39, №7. – P. 2507-2513.

161. Li, M. Mechanism of adhesion of low surface energy materials treated with trialkylborane / M. Li, Z. Zheng, S. Liu, W. Wei, X. Wang // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2011. – V. 31, №1. – P. 36-42.

162. Liu, S. Study of the radical chemistry promoted by tributylborane / S. Liu, Z. Zheng, M. Li, X. Wang // *Research on Chemical Intermediates*. – 2012. – V. 38, №8. – P. 1893-1907.

163. Moran, A.C. Spin trapping studies of amine-stabilized trialkylborane free radical initiator systems: kinetics and mechanism / A.C. Moran, N.V. Lebedeva, S. Richert, M.D.E. Forbes // *Applied Magnetic Resonance*. – 2011. – V. 41, №2-4. – P. 295-303.

164. Zaremski, M.Y. Organoboranes-atmospheric oxygen systems as unconventional initiators of radical polymerization / M.Y. Zaremski, E.S. Garina, M.E. Gurskii, Y.N. Bubnov // *Polymer Science*. – 2013. – V. 55(B), №5-6. – P. 304-326.

165. Zaremski, M.Y. Reactions of initiation and reinitiation in polymerization mediated by organoborane-oxygen systems / M.Y. Zaremski, V.V. Odintsova, A.V. Plutalova, M.E. Gurskii, Y.N. Bubnov // *Polymer Science*. – 2018. – V. 60(B), №2. – P. 162-171.

166. Zharov, Y.V. An acrylate compound for adhesion of inert thermoplastics with metals / Y.V. Zharov // *Polymer Science*. – 2015. – V. 8(D), №1. – P. 33-36.

167. US10059781 (B2). Acid-modified nanoparticles, dual part polymerizable compositions, and methods / J.R. Baran, Jr., J.E. Garbe; applicant 3M Innovative Properties Company. – US14784105; 17.06.14.

168. US20040097673 (A1). Metal alkyl borphydride polymerisation initiators, polymerisable compositions, and uses thereof / B. Kneafsey, G. Coughlan; applicant Henkel Loctite Corporation. – US10399229; 23.10.01.

169. Ning, Y. Metallocene-catalyzed polymerization of methacrylates to highly syndiotactic polymers at high temperatures / Y. Ning, E.Y.-X. Chen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, №8. – P. 2463-2465.

170. Chen, E.Y.-X. Coordination polymerization of polar vinyl monomers by single-site metal catalysts / E.Y.-X. Chen // *Chemical Reviews*. – 2009. – V. 109, №11. – P. 5157-5214.

171. Werner, H. New varieties of sandwich complexes / H. Werner // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1977. – V. 16, №1. – P. 1-9.

172. Kaminsky, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization / W. Kaminsky // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1998. – V. 121, №9. – P. 1413-1418.

173. Kaminsky, W. Production of polyolefins by metallocene catalysts and their recycling by pyrolysis / W. Kaminsky // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – V. 360, №1. – P. 10-22.

174. Puzin, Y.I. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene / Y.I. Puzin, R.K. Yumagulova, V.A. Kraikin // *European Polymer Journal*. – 2001. – V. 37, №9. – P. 1801-1812.

175. Sigaeva, N.N. Complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes / N.N. Sigaeva, R.K. Yumagulova, A.K. Frizen, S.V. Kolesov // *Polymer Science*. – 2009. – V. 51(B), №7-8. – P. 226-232.

176. Sigaeva, N.N. Kinetics of the complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of initiating metallocene systems / N.N. Sigaeva, R.K. Yumagulova, R.N. Nasretdinova, A.K. Frizen, S.V. Kolesov // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – V. 50, №2. – P. 168-173.

177. Sigaeva, N.N. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate / N.N. Sigaeva, A.K. Friesen, I.I. Nasibullin, N.L. Ermolaev, S.V. Kolesov // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53, №4. – P. 470-476.

178. Kolesov, S.V. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system / S.V. Kolesov, I.I. Nasibullin, A.K. Frizen, N.N. Sigaeva, E.G. Galkin // *Polymer Science*. – 2015. – V. 57(B), №2. – P. 71-76.

179. Friesen, A.K. A study of the radical polymerization of styrene in the presence of ferrocene / A.K. Friesen, S.L. Khursan, S.V. Kolesov, Y.B. Monakov // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 5, №1. – P. 131-138.

180. Sigaeva, N.N. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes / N.N. Sigaeva, A.K. Friesen, I.I. Nasibullin, N.L. Ermolaev, S.V. Kolesov // *Polymer Science*. – 2012. – V. 54(B), №3-4. – P. 197-204.

181. Friesen, A.K. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene / A.K. Friesen, N.V. Ulitin, S.L. Khursan, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, S.V. Kolesov // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27, №4. – P. 374-376.

182. Ulitin, N.V. Kinetic scheme and rate constants for methyl methacrylate synthesis occurring via the radical-coordination mechanism / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, A.K. Friesen, A.O. Burakova, S.V. Kolesov, D.A. Shiyan, N.E. Temnikova // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – V. 58, №2. – P. 122-132.

183. Tereshchenko, K.A. Catalytic and inhibiting effects of ferrocene on the bulk radical-coordination polymerization of methyl methacrylate from the standpoint of formal kinetics / K.A. Tereshchenko, N.V. Ulitin, S.V. Kolesov, A.O. Burakova, D.A. Shiyan, N.E. Temnikova // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – V. 58, №2. – P. 133-139.

184. Ulitin, N.V. The role of a metallocene additive in radically initiated polymerization when solving direct and inverse kinetic problems / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.E. Temnikova, D.A. Shiyan, S.V. Kolesov // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – V. 59, №3. – P. 247-254.

185. Ulitin, N.V. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, A.K. Friesen, D.A. Shiyan, A.V. Takhautdinova, S.V. Kolesov, S.L. Khursan // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – P. 1-15.

186. Tereshchenko, K.A. Experimental study and kinetic modeling of radical-coordination styrene polymerization with participation of ferrocene / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, N.V. Ulitin, S.V. Kolesov, S.L. Khursan // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – V. 29, №429. – P. 1-17.

187. Islamova, R.M. Iron compounds in controlled radical polymerization: ferrocenes, (clathro)chelates, and porphyrins / R.M. Islamova // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V. 86, №1. – P. 125-143.

188. Puzin, Y.I. Stereospecific radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of titanocene dichloride / Y.I. Puzin, E.M. Prokudina, R.K. Yumagulova, R.R. Muslukhov, S.V. Kolesov // Doklady Physical Chemistry. – 2002. – V. 386, №1-3. – P. 211-213.

189. Islamova, R.M. Effect of dicyclopentadiene- and diindenezirconocene dichlorides on free-radical polymerization of methyl methacrylate / R.M. Islamova, Y.I. Puzin, R.K. Yumagulova, A.A. Fatykhov, L.V. Parfenova, U.M. Dzhemilev, Y.B. Monakov // Polymer Science. – 2006. – V. 48(A), №7. – P. 712-716.

190. Терещенко, К.А. Перспективы применения радикально-координационной полимеризации для получения полиметилметакрилата как компонента акрилового клея / К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, А.О. Буракова, А.К. Фризен, С.В. Колесов, Д.А. Шиян, Н.Е. Темникова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – №3. – С. 27-35.

191. Shiyan, D.A. Analysis of curing rates of adhesive compositions based on methyl methacrylate or styrene and macroinitiators, obtained by radically initiated polymerization with the participation of metallocenes / D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, N.V. Ulitin, A.V. Takhautdinova, S.V. Kolesov // Polymer Science. – 2018. – V. 11(D). – P. 387-392.

192. Терещенко, К.А. Связь скорости отверждения клеевой композиции на основе метилметакрилата и макроинициатора с составом макроинициатора, полученного радикально инициируемой полимеризацией с участием титаноцендихлорида / К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин, А.В. Беккер, Э.М. Сабитова, А.А. Осипов, В.П. Бондаренко, С.В. Колесов, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – №8. – С. 20-30.

193. Фризен, А.К. Металлокомплексные соединения в радикально инициируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции

радикально-координационной полимеризации: дис. ... д-ра хим. наук / А.К. Фризен. – Уфа, 2017. – 336 с.

194. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th edition. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2366 p.

195. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарьян. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1959. – 297 с.

196. Beuermann, S. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization. 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, O.F. Olaj, G.T. Russell, J. Schweer, A.M. van Herk // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – V. 198, №5. – P. 1545-1560.

197. Baillagou, P.E. Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate) / P.E. Baillagou, D.S. Soong // Chemical Engineering Science. – 1985. – V. 40, №1. – P. 87-104.

198. Olaj, O.F. Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization – 5. Complete analysis by means of a single experiment / O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai // European Polymer Journal. – 1989. – V. 25, №7-8. – P. 635-641.,

199. Buback, M. Termination kinetics of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments / M. Buback, C. Kowollik // Macromolecules. – 1998. – V. 31, №10. – P. 3211-3215.

200. Tefera, N. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model / N. Tefera, G. Weickert, K.R. Westerterp // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – V. 63, №12. – P. 1663-1680.

201. Насибуллин, И.И. Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем: дис. ... канд. хим. наук / И.И. Насибуллин. – Уфа, 2013. – 134 с.

202. Marten, F.L. High conversion diffusion-controlled polymerization / F.L. Marten, A.E. Hamielec // American Chemical Society Symposium Series. – 1979. – V. 104. – P. 43-70.

203. Колесов, С.В. Закономерности постполимеризации в системе виниловый мономер-металлоцен-радикальный инициатор / С.В. Колесов, И.И. Насибуллин, А.К. Фризен, Н.Н. Сигаева, Е.Г. Галкин // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57(Б), №2. – С. 83-89.

204. Улитин, Н.В. Роль металлоценовой добавки в радикально инициируемой полимеризации в рамках решения прямой и обратной кинетических задач / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.Е. Темникова, Д.А. Шиян, С.В. Колесов // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, №3. – С. 271-278.

205. Lansdowne, S.W. Relaxation studies of the seeded emulsion polymerization of styrene initiated by γ -radiolysis / S.W. Lansdowne, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1980. – V. 76. – P.1344–1355.

206. Podzimek, S. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fraction / S. Podzimek. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 372 p.

207. Hooke, R. «Direct search» solution of numerical and statistical problems / R. Hooke, T.A. Jeeves // Journal of the Association for Computing Machinery. – 1961. – V. 8, №2. – P. 212-229.

208. Орлов, А.И. Прикладная статистика / А.И. Орлов. – М: Издательство «Экзамен», 2004. – 656 с.

209. Chicco, D. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation / D. Chicco, M.J. Warrens, G. Jurman // PeerJ Computer Science. – 2021. – V.7. – Article e623.

210. Терещенко, К.А. Приближенное решение обратной кинетической задачи для радикально-координационной полимеризации / К.А. Терещенко, Д.А. Шиян,

В.П. Бондаренко, А.В. Беккер, А.А. Осипов, А.О. Кайдарова, Н.В. Улитин // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 7. – С. 150-156.

211. Шиян, Д.А. Теоретическое исследование кинетики радикально иницируемой полимеризации с участием титаноцендихлорида / Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, А.А. Осипов, С.В. Колесов // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии»: сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 82.

212. Бондаренко, В.П. Анализ кинетики радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии титаноцендихлорида / В.П. Бондаренко, Д.А. Шиян, А.А. Осипов, А.В. Беккер, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // IX Всероссийская (заочная) научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 10-12.

213. Pocius, A.V. Adhesion and adhesives technology: an introduction. 3rd ed. / A.V. Pocius. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2012. – 370 p.

214. Tereshchenko, K.A. The relationship between the cure rate of methyl methacrylate–macroinitiator adhesive composition and the macroinitiator composition obtained by titanocene dichloride-involved radical-initiated polymerization / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyani, N.V. Ulitin, A.V. Bekker, E.M. Sabitova, A.A. Osipov, V.P. Bondarenko, S.V. Kolesov, O.V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. – 2024. – V. 17, № 1. – P. 79-89.

215. Бондаренко, В.П. Влияние состава полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного с участием титаноцендихлорида, на скорость полимеризации метилметакрилата / В.П. Бондаренко, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, А.А. Осипов, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XXXIV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д. И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 20.

216. Бондаренко, В.П. Отверждение акрилового клея по радикально-координационному механизму: влияние условий отверждения на его скорость / В.П. Бондаренко, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин, А.А. Осипов // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение–2024): сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 205-209.

217. Бондаренко, В.П. Кинетическое моделирование отверждения клеевой композиции на основе метилметакрилата и макроинициатора, полученного радикально-координационной полимеризацией с участием титаноцендихлорида / В.П. Бондаренко, Д.А. Шиян, Э.М. Сабитова, А.В. Беккер, А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем»: сб. тез. докл. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал УУНиТ, 2023. – С. 61-64.