

На правах рукописи

Бондаренко Вера Павловна

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: **Терещенко Константин Алексеевич**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Егорова Светлана Робертовна**
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе, ведущий научный сотрудник

Хайруллина Вероника Радиевна
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», кафедра физической химии и химической экологии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 18 апреля 2025 года в 10 ч на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.03. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте
https://www.kstu.ru/event.jsp?id=164993&id_cat=141

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
кандидат химических наук, доцент



Нуруллина Наталья Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Радикально-координационная полимеризация протекает, когда в процесс свободно-радикальной 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 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, выделе-

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

ние 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 полиметилметакрилата – 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, слаботзначимая 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 (титаноценди-

хлорид) 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.

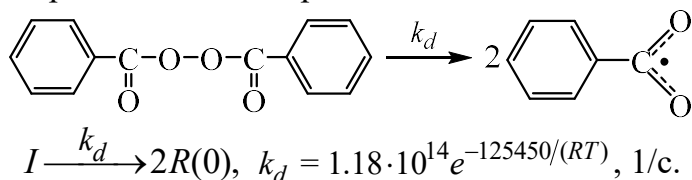
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены положения современной химической кинетики и представления о механизме действия катализаторов, методы моделирования кинетики полимеризации, 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.

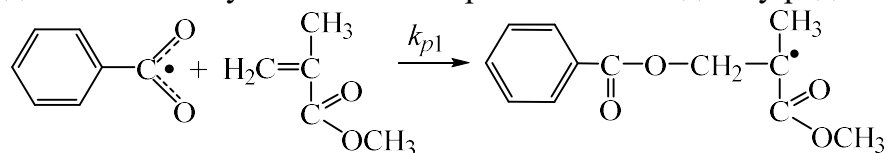
В главе 2 представлено построение кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, кинетическое обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в данном процессе, идентификация температурных зависимостей констант скоростей этого механизма, установление значимости отдельных реакций на основе сравнения их скоростей и анализа интервалов неопределенности параметров кинетической модели, редукция механизма каталитического действия титаноцендихлорида (исключение из механизма незначимых реакций) и оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида.

В предполагаемый механизм радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, использованный для кинетического моделирования, вошли две группы реакций. Во-первых, это следующие реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (под реакциями приведены их условные обозначения в удобном для моделирования виде и температурные зависимости констант скоростей реакций).

1. Распад инициатора на свободные радикалы:

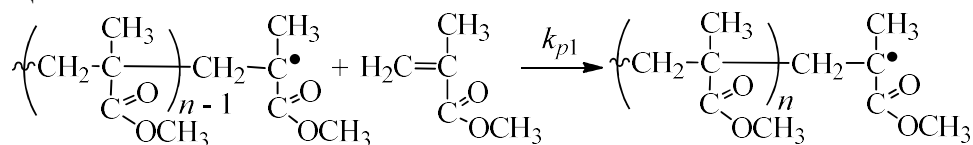


2. Присоединение молекулы метилметакрилата к свободному радикалу:



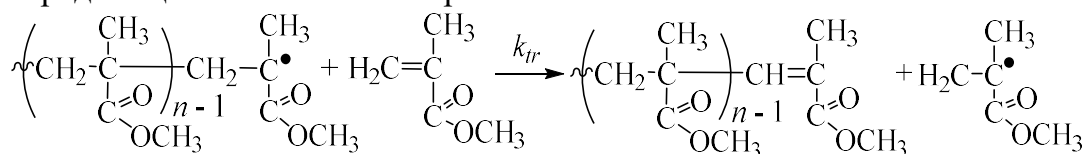
$$R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1), \quad k_{p1} = 2.67 \cdot 10^6 e^{-22360/(RT)}, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

3. Рост цепи:



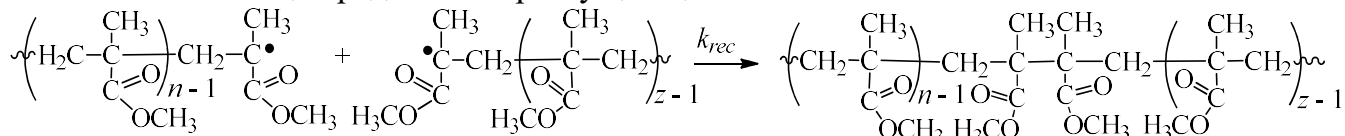
$$R(n) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(n+1), \quad n=1, \dots, \quad k_{p1} = 2.67 \cdot 10^6 e^{-22360/(RT)}, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

4. Передача цепи на метилметакрилат:



$$R(n) + M \xrightarrow{k_{tr}} R(1) + P(n), \quad n=1, \dots, \quad k_{tr} = 5 \cdot 10^5 e^{-45270/(RT)}, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

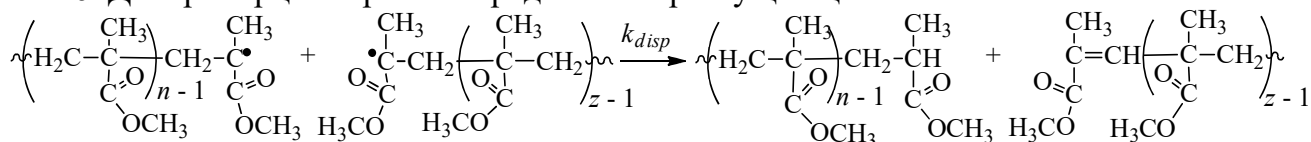
5. Рекомбинация радикально растущих цепей:



$$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{rec}} P(n+z), \quad n=1, \dots, \quad z=1, \dots, \quad (5)$$

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

6. Диспропорционирование радикально растущих цепей:



$$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{disp}} P(n) + P(z), \quad n=1, \dots, \quad z=1, \dots$$

Во-вторых, это реакции, обусловленные наличием в реакционной системе титаноцендихлорида (рис. 1). Данные реакции записаны на основе результатов квантово-химических расчетов из работы [1], согласно которым титаноцендихлорид имеет 4 следующих пути превращения (рис. 1):

1. взаимодействие титаноцендихлорида с молекулой инициатора с образованием промежуточного аддукта (это каталитический цикл, ускоряющий распад инициатора и увеличивающий концентрацию радикально растущих цепей);

2. взаимодействие титаноцендихлорида с молекулой метилметакрилата с образованием неактивного комплекса;

3. взаимодействие титаноцендихлорида с радикально растущей цепью с образованием аддуктов различного строения и в конечном итоге координационного активного центра Ad_{201} (расшифровка обозначений указана в подписи к рис. 1);

4. взаимодействие титаноцендихлорида с радикально растущей цепью, которое приводит к образованию неактивных аддуктов.

Пути превращения 3 и 4 содержат реакции обратимой деактивации радикально растущих цепей. Это реакции металлоорганически опосредованной радикальной полимеризации (от англ. Organometallic Mediated Radical Polymerization, или OMRP) и радикальной полимеризации с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP).

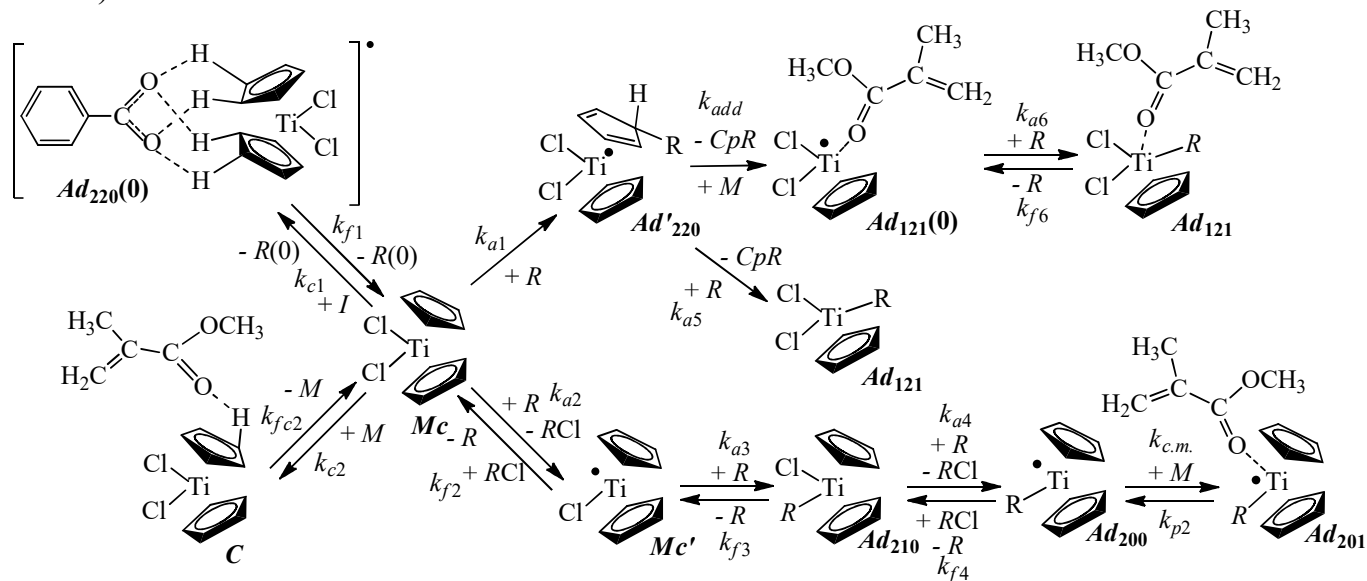


Рис. 1. Механизм каталитического действия титаноцетдихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата; строение аддуктов зашифровано в индексах их условного обозначения: первая цифра – количество цикlopentadiенильных колец Cp , вторая цифра – количество атомов хлора, третья цифра – количество скоординированных молекул мономера

Уравнения кинетической модели получены по следующему алгоритму. На основе предполагаемого механизма радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцетдихлорида по закону действующих масс была записана система дифференциальных кинетических уравнений. Эта система в полном объеме приведена в главе 2 диссертации. В автореферате диссертации преобразования этой системы уравнений приводятся на примере дифференциального кинетического уравнения для изменения концентрации аддукта Ad_{201} (Ad_{201} – это полиметилметакрилатная цепь, содержащая на конце координационный активный центр, далее аддукт Ad_{201} упрощенно называется координационным активным центром). Это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{d[Ad_{201}(n)]}{dt} = k_{c.m.}[Ad_{200}(n)][M] - k_{p2}[Ad_{201}(n)], n \geq 1,$$

где n (степень полимеризации) может принимать любое натуральное значение, каждому n в системе соответствует свое уравнение, то есть с математической точки зрения количество уравнений в системе бесконечно.

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 (здесь i – шифр компонента реакционной системы: 1 – R , 2 – P , '1 – RCl , для аддуктов i совпадает с их индексами).

Для аддукта Ad_{201} эти уравнения выглядят следующим образом:

$$\Phi_{201} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{201}(n)], \mu_{2010} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{201}(n)], \mu_{2011} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{201}(n)], \mu_{2012} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{201}(n)],$$

где s – фиктивная переменная, необходимая только для преобразований уравнений.

Система дифференциальных уравнений, записанная относительно концентраций компонентов реакционной системы, была переписана относительно производящих функций.

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

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

Полученная система дифференциальных уравнений была переписана относительно моментов молекулярно-массового распределения компонентов реакционной системы. Для этого использованы следующие вспомогательные соотношения.

$$\begin{aligned} \Phi|_{s=1} &= \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [c(n)] = \mu_0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial s} \Big|_{s=1} = \left(\frac{\partial}{\partial s} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \right) \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n s^{n-1} [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [c(n)] = \mu_1, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \Big|_{s=1} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c(n)] \right) \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n-1) s^{n-2} [c(n)] \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n-1) [c(n)] = \mu_2 - \mu_1, \end{aligned}$$

где c – условное обозначение соединения.

Например, процесс вывода дифференциальных уравнений, записанных относительно моментов молекулярно-массового распределения аддукта Ad_{201} , из уравнения для $d\Phi_{201}/dt$ выглядел следующим образом.

1. Подстановка $s = 1$ в уравнение для $d\Phi_{201}/dt$.

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

2. Взятие первой производной по s от левой и правой частей уравнения для $d\Phi_{201}/dt$ и затем подстановка $s = 1$.

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

3. Взятие второй производной по s от левой и правой частей уравнения для $d\Phi_{201}/dt$ и затем подстановка $s = 1$.

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

В итоге кинетическая модель была получена в виде системы дифференциальных уравнений, записанных относительно моментов молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы и концентраций низкомолекулярных компонентов реакционной системы, временные зависимости которых определяются из численного решения этой системы уравнений. Это позволяет рассчитывать временные зависимости конверсии метилметакрилата U , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата по следующим формулам:

$$U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}, \quad M_n = m \frac{\mu_{11} + \mu'_{11} + \mu_{21} + \mu'_{2201} + \mu_{2101} + \mu_{2001} + \mu_{2011} + \mu_{1201} + \mu_{1211}}{\mu_{10} + \mu'_{10} + \mu_{20} + \mu'_{2200} + \mu_{2100} + \mu_{2000} + \mu_{2010} + \mu_{1200} + \mu_{1210}},$$

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

где $[M]_0 = 9.4$ моль/л – начальная концентрация метилметакрилата (далее все обозначения концентраций с нулевым индексом относятся к начальному моменту времени); $m = 100$ – относительная молекулярная масса метилметакрилата.

После записи уравнений кинетической модели была проверена адекватность используемых в расчете температурных зависимостей констант скоростей реакций свободнорадикальной полимеризации. 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 описали соответствующие экспериментальные данные (рис. 1-3)

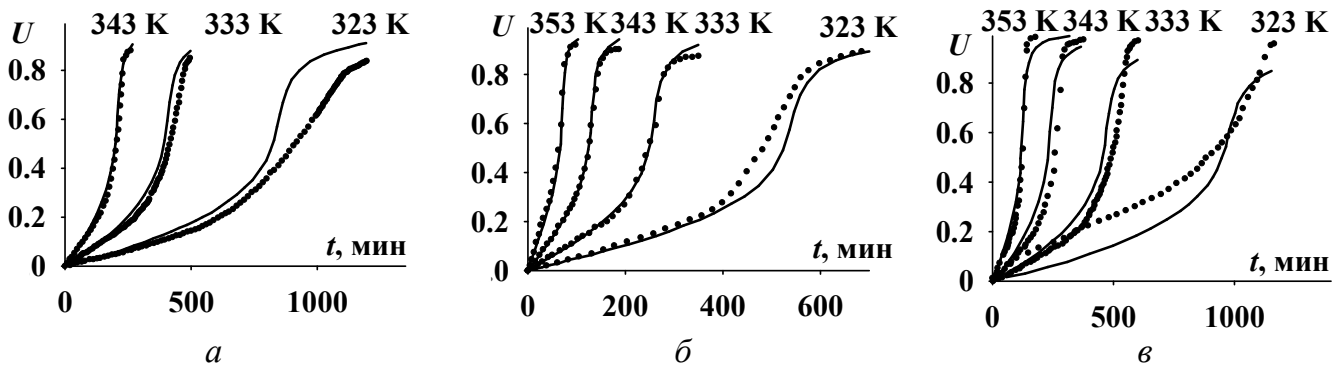


Рис. 1. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила (а, б) или пероксида бензоила (в); $[I]_0 = 1$ (а, в), 3 (б) ммоль/л; температура полимеризации указана на рисунках; точки – эксперимент (экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) [2], линии – расчет по модели

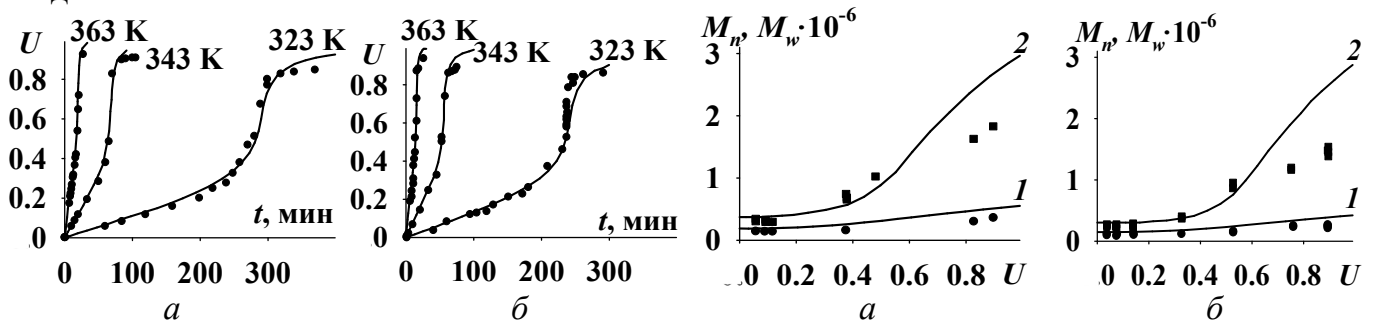


Рис. 2. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; температура полимеризации указана на рисунках; точки – эксперимент [3], линии – расчет по модели

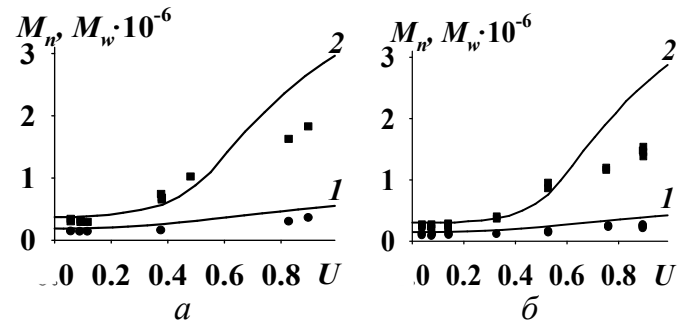


Рис. 3. Зависимости среднечисленной (1, ●) и среднемассовой (2, ■) молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила, от конверсии метилметакрилата; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; $T = 343$ K; точки – эксперимент [3], линии – расчет по модели

Температурные зависимости констант скоростей реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида определены в результате решения обратной кинетической задачи. 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. Решение обратной кинетической задачи осуществлялось методом Хука-Дживса² путем минимизации следующего функционала:

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

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. 4 и 5.

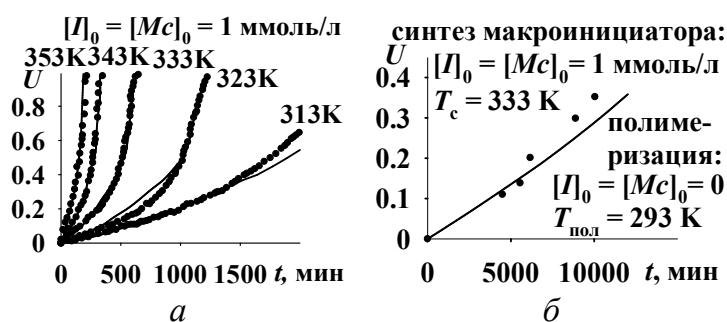


Рис. 4. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) (а) и с участием полиметилметакрилатного макроинициатора (б); отбор макроинициатора проводился при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; точки – эксперимент [4, 5], линии – расчет

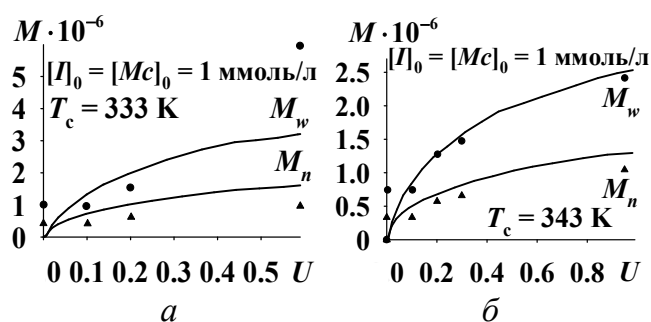


Рис. 5. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе его синтеза радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида при температурах 333 К (а) и 343 К (б); точки – эксперимент [5], линии – расчет

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 (25% для U [6], 33.4% для M_n и 17.7% для M_w [7]).

Получены следующие средние расчетные значения MAPE:

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

² 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 реакций); 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.

$$\delta_{M_n} = \frac{1}{J_{M_n}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^c - M_{n,j}^e}{M_{n,j}^e} \right| \cdot 100\% = 29.1\%, \quad \delta_{M_w} = \frac{1}{J_{M_w}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^c - M_{w,j}^e}{M_{w,j}^e} \right| \cdot 100\% = 7.0\%,$$

где δ – средняя абсолютная ошибка описания соответствующей величины в процентах; J – суммарные количества точек на соответствующих экспериментальных кривых; j – порядковый номер экспериментальной точки.

Таким образом, механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, заложенный в кинетическую модель, позволил модели описать кинетику радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в пределах экспериментальной погрешности, поэтому данный механизм каталитического действия титаноцендихлорида является кинетически обоснованным.

По каждому параметру температурных зависимостей констант скоростей реакций были определены интервалы неопределенности. Под интервалом неопределенности параметра понимался 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 реакций с учетом интервалов неопределенностей, нижняя (Δ^-) и верхняя (Δ^+) граница интервала неопределенности, а также оценка значимости каждого параметра модели приведены в табл. 1.

В табл. 1 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 $\Delta^+ \geq +900\%$.

Исходя из ширины интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей в механизме каталитического действия титаноцендихлорида, выделяются следующие 4 типа реакций.

1. Значимые реакции с узким интервалом неопределенности предэкспоненциального множителя $-60\% < \Delta^- < 0\%$, $0\% \leq \Delta \leq +100\%$ (обозначены ЗР в табл. 1).

2. Слабозначимые реакции с широким интервалом неопределенности предэкспоненциального множителя $-90\% \leq \Delta^- < -60\%$, $+100\% \leq \Delta \leq +900\%$. (обозначены СЗР в табл. 1);

3. Нелимитирующие реакции (главное, чтобы их константы скоростей не были равны 0, значения этих констант скоростей практически не важно): $-99\% \leq \Delta^- < -90\%$, $+900\% \leq \Delta^+$ (обозначены НЛР в табл. 1);

4. Абсолютно незначимые реакции, константы скоростей которых могут быть приравнены к 0 без ощутимого увеличения погрешности расчета: $\Delta^- = -100\%$, $+900\% \leq \Delta^+$ (обозначены АНР в табл. 1).

Абсолютно незначимые реакции могут быть исключены из механизма каталитического действия титаноцендихлорида в результате его редукции.

Наиболее значимыми реакциями механизма каталитического действия титаноцендихлорида оказались взаимодействие титаноцендихлорида с пероксидом бензоила, взаимодействие титаноцендихлорида с метилметакрилатом и координационный рост цепи. Установлено, что прямое присоединение растущей цепи к титаноцендихлориду с последующим образованием неактивных аддуктов – это путь превращения, который практически не идет

(скорость прямого присоединения радикально растущей цепи к титаноцендихлориду составляет порядка 10^{-12} моль/(л·с)), отщепление хлора от титаноцендихлорида гораздо более вероятно.

Таблица 1

Предэкспоненциальные множители температурных зависимостей констант скоростей реакций и их интервалы неопределенности

Реакция	Предэкспоненциальный множитель A^*	Энергия активации E , Дж/моль	Δ^- , % для А	Δ^+ , % для А	Значимость реакции
$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$	$4.61_{-2.35}^{+2.68} \cdot 10^8$	58920_{-590}^{+1770}	-51	+58	ЗР
$Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$	$1.63_{-1.47}^{+2.92} \cdot 10^9$	84660_{-5080}^{+5930}	-90	+179	СЗР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$	$2.34 \cdot 10^{13}$	63990	—	—	АНР
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a2}} Mc' + R'(n)$	$5.04_{-4.94} \cdot 10^8$	2000_{-12100}^{+11600}	-98	—	НЛР
$Mc' + R'(n) \xrightarrow{k_{f2}} Mc + R(n)$	$2.13_{-2.08} \cdot 10^8$	28150_{-12100}^{+10130}	-98	—	НЛР
$Mc' + R(n) \xrightarrow{k_{a3}} Ad_{210}(n)$	$1.06_{-1.05} \cdot 10^9$	16520_{-14700}^{+16520}	-99	—	НЛР
$Ad_{210}(n) \xrightarrow{k_{f3}} Mc' + R(n)$	$1.97 \cdot 10^7$	60810_{-23110}	—	—	АНР
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{200}(n) + R'(z)$	$8.72_{-8.63}^{+6.97} \cdot 10^{12}$	46580_{-8850}^{+18630}	-99	+80	СЗР
$Ad_{200}(n) + R'(z) \xrightarrow{k_{f4}} Ad_{210}(n) + R(z)$	$1.10_{-0.94}^{+9.45} \cdot 10^8$	45710_{-13260}^{+5490}	-85	+858	СЗР
$Ad_{200}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.}} Ad_{201}(n)$	$1.37_{-1.05}^{+0.96} \cdot 10^3$	19880_{-1390}^{+3780}	-77	+70	СЗР
$Ad_{201}(n) \xrightarrow{k_{p2}} Ad_{200}(n+1)$	$7.37_{-3.91}^{+1.25} \cdot 10^2$	15260_{-460}^{+1980}	-53	+17	ЗР
$Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add}} Ad_{121}(0) + P(n)$	$2.65 \cdot 10^{11}$	64730	—	—	АНР
$Ad'_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a5}} Ad_{120}(z) + P(n)$	$1.74 \cdot 10^{15}$	82160_{-59980}	—	—	АНР
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{121}(n)$	$1.95 \cdot 10^9$	42100	—	—	АНР
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{f6}} Ad_{121}(0) + R(n)$	$9.65 \cdot 10^8$	42100	—	—	АНР
$Mc + M \xrightarrow{k_{c2}} C$	$3.17_{-1.68}^{+2.66} \cdot 10^7$	67480_{-1350}^{+670}	-53	+84	ЗР
$Mc + M \xrightarrow{k_{fc2}} C$	$1.39_{-1.35} \cdot 10^{15}$	134830_{-10790}^{+31010}	-97	—	НЛР

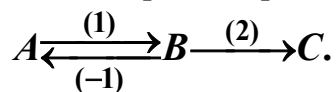
*размерность предэкспоненциального множителя: для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с).

Проведенная оценка значимости реакций является интегральной и описывает влияние реакций на всю кинетику процесса целиком. Детальная оценка вкладов скорости каждой отдельной реакции в общую кинетику полимеризации требует проведения расчета значений этих скоростей и сопоставления их между собой.

Для этой детальной оценки был проведен вычислительный эксперимент. Кинетика рассматриваемого процесса была промоделирована и проанализирована на уровне скорости каждой отдельно взятой реакции с участием каждого отдельно взятого соединения.

Моделировалась полимеризация при температуре 333 К и концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида, равных 1 ммоль/л. Установлены факты подчинения концентраций различных компонентов реакционной системы квазиравновесному или квазистационарному приближению.

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 с 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 «приблизительно», 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.

Было установлено, что все соединения, которые могут образовываться и тратиться, подчиняются квазиравновесному приближению длительный период полимеризации. Эти периоды для каждого соединения показаны в табл. 2. Исключение составляет комплекс титаноцендихлорида и метилметакрилата и промежуточный комплекс титаноцендихлорида и фрагмента пероксида бензоила. Эти комплексы в начальный период полимеризации образуются, а в конечный период тратятся. Большая часть титаноцендихлорида образует с мономером неактивный комплекс, скорость этой реакции составляет порядка 10^{-5} моль/(л·с) в начальный период полимеризации.

Также установлено, что радикально растущие цепи – это единственное соединение, чья концентрация является квазистационарной, а не квазиравновесной, но только первые 20 секунд полимеризации. В этот 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), скорость инициирования цепи равна скорости отщепления атома хлора радикально растущей цепью, то есть образовавшиеся радикально растущие цепи мгновенно превращаются в спящие цепи. После 100 секунд полимеризации концентрация радикально растущих цепей становится квазиравновесной. Она определяется из установившегося равенства скоростей прямой и обратной реакции ATRP механизма. Это подталкивает к мысли, что в рассматриваемом процессе может реализовываться полноценный режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Однако было установлено, что из-за низкой концентрации титаноцендихлорида характеристическое время обрыва цепи составляет порядка 10 с, и время жизни растущих цепей существенно меньше времени полимеризации, поэтому режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи, позволяющий контролировать молекулярную массу полимера в рассматриваемом процессе не реализуется. Таким

образом, проведенный анализ кинетики рассматриваемого процесса позволил установить значимость реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида не только для всего процесса радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в совокупности, но и для закономерностей изменения концентраций каждого отдельно взятого соединения.

Таблица 2

Временные диапазоны, в пределах которых концентрации соответствующих компонентов реакционной системы 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); t – время полимеризации

Компонент реакционной системы	Тип приближения	Диапазон приближения $\lg t_n$ - $\lg t_k$	Отношение констант скоростей реакций (равенство скоростей реакций обеспечивает справедливость приближения)*
R	квазистационарное до $\lg t \approx 1.3$; квазиравновесное после $\lg t \approx 1.3$	0.00-5.00	k_{p1}/k_{a2} ** до $\lg t \approx 1.3$, k_{f2}/k_{a2} после $\lg t \approx 1.3$
R'	квазиравновесное	1.81-4.56 4.63-4.64 4.71-5.00	k_{a2}/k_{f2}
Mc	квазиравновесное	2.49-5.00	k_{f2}/k_{a2}
Mc'	квазиравновесное	1.81-5.00	k_{a2}/k_{f2}
C	квазиравновесное	3.69-4.00	k_{c2}/k_{fc2}
$Ad_{220}(0)$	квазиравновесное	2.77-2.79	k_{c1}/k_{fc1}
$Ad_{210}(n)$	квазиравновесное	2.86-2.98 3.40-5.00	k_{a3}/k_{f3}
$Ad_{200}(n)$	квазиравновесное	0.46-4.58 4.84-4.93	$k_{p2}/k_{c.m.}$
$Ad_{201}(n)$	квазиравновесное	0.92-0.94 1.02-5.00	$k_{c.m.}/k_{p2}$
$Ad'_{220}(n)$	квазиравновесное	0.00-4.58	k_{a1}/k_{add}
$Ad_{121}(0)$	квазиравновесное	4.53-4.76	k_{f6}/k_{a6}
$Ad_{121}(n)$	квазиравновесное	0.00-5.00	k_{a6}/k_{f6}

* 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 $R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1)$.

Проведенный анализ значимости реакций позволил сократить множество слагаемых кинетической модели и получить формулы для аналитического расчета концентраций соединений и скорости полимеризации:

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

$$\begin{aligned}
a_2 &= 0.5(-k_{c1}[I]_0 - k_{c2}[M]_0 + a), \quad b = k_{c1}[I]_0 + k_{c2}[M]_0, \\
[M_c] &= [M_c]_0 \frac{\left(b(e^{a_1 t} - e^{a_2 t}) + a(e^{a_1 t} + e^{a_2 t})\right)}{2a(4.41 - 1.71 \cdot 10^6 k_{fc2})}, \\
\mu'_{10} &= \frac{k_{c1}[I]_0}{k_{c2}[M]_0} \frac{[M_c]_0 - [M_c]}{1.72(k_{c1}/k_{c2})^{0.1} - 2.26}, \\
[M_c'] &= \frac{-k_{a2}k_{f3}[M_c] + \sqrt{k_{a2}k_{f3}[M_c] \left(4k_{a3}k_{f2}(\mu'_{10})^2 + k_{a2}k_{f3}[M_c]\right)}}{2k_{a3}k_{f2}\mu'_{10}(3 + 4 \cdot 10^{-6} k_{a4})}, \\
\mu_{10} &= \frac{k_{f2}\mu'_{10}[M_c']}{k_{a2}[M_c] \left(0.397 + 9.66 \cdot 10^7 \frac{k_{f2}\mu'_{10}[M_c']}{k_{a2}[M_c]}\right)}, \\
\mu_{2100} &= \frac{k_{a3}[M_c']\mu_{10}}{k_{f3} + k_{a4}\mu_{10}}, \quad \mu_{2000} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + k_{c.m.}[M]_0/k_{p2}}, \quad \mu_{2010} = \frac{7000k_{a4}\mu_{2100}\mu_{10}}{1 + k_{p2}/(k_{c.m.}[M]_0)}, \\
W_{\text{прибл.}} &= k_{p1}\mu_{10}[M]_0 + k_{c.m.}\mu_{2000}[M]_0.
\end{aligned}$$

Они справедливы для процесса радикально-координационной полимеризации метилметакрилата при температуре 333 К и концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида, равных 1 ммоль/л. Эти формулы позволяют рассчитывать концентрации соединений при времени полимеризации 5000 с, когда скорость полимеризации устанавливается примерно постоянной.

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 – значение соответствующей константы скорости при 333 К, рассчитанное по температурной аррениусовской зависимости, параметры которой найдены в результате 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. Для каждого набора значений констант скоростей реакций 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 (рис. 6). 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, рассчитанными по следующей 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 $\overline{y_{\text{точн.}}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{i,\text{точн.}}$. Рассчитанные значения R^2 представлены на рис. 6.

В результате выполненных расчетов установлено, что большинство коэффициентов детерминации больше 0.8, что говорит об адекватности полученных формул для приближенного расчета.

В табл. 3 показаны существенно различные наборы констант скоростей реакций 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. 3, демонстрируют неединственность решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных данных о скорости полимеризации.

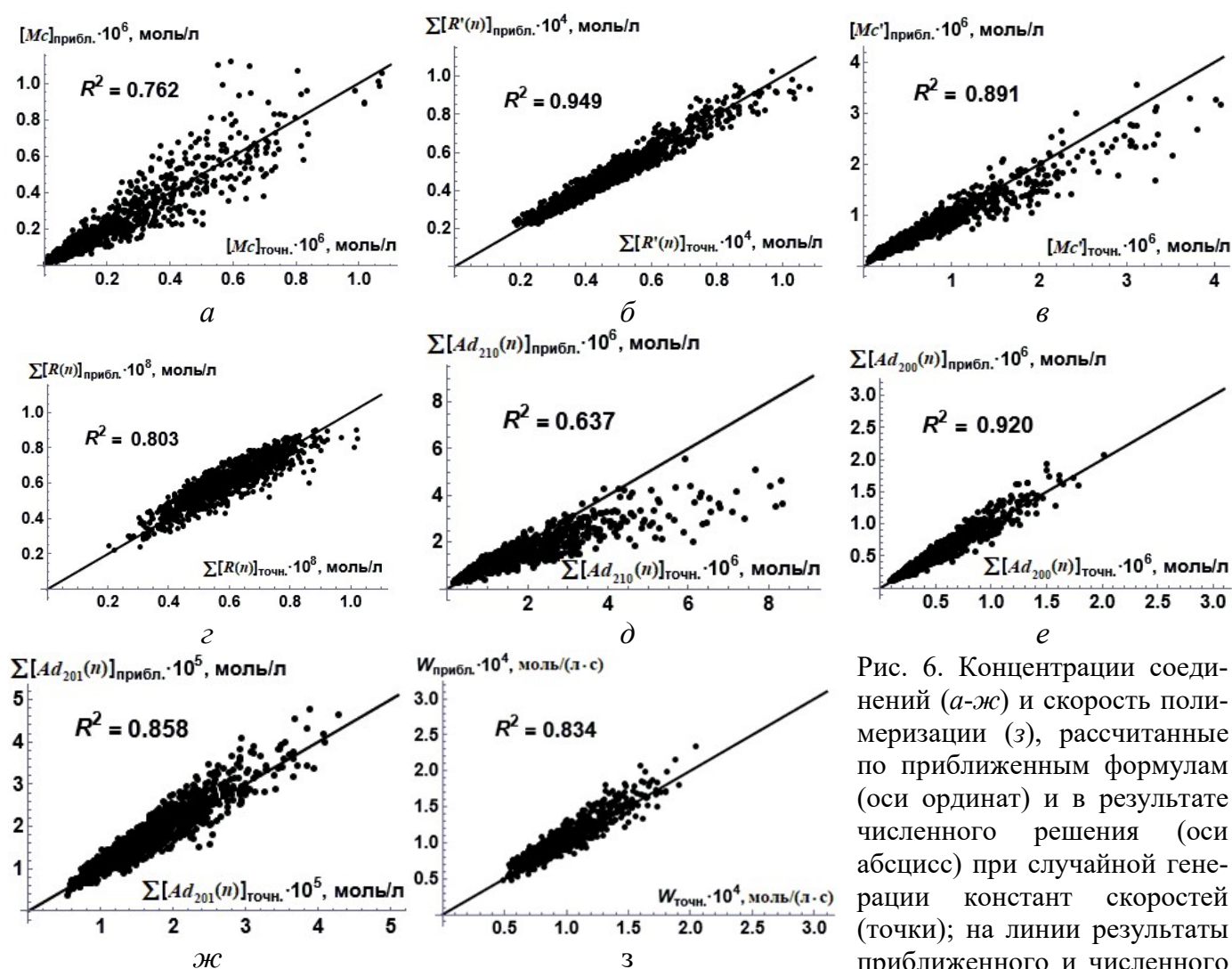


Рис. 6. Концентрации соединений (а-ж) и скорость полимеризации (з), рассчитанные по приближенным формулам (оси ординат) и в результате численного решения (оси абсцисс) при случайной генерации констант скоростей (точки); на линии результаты приближенного и численного решения совпадают

Таким образом, установлено, что задача идентификации констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе экспериментальных данных о скорости полимеризации имеет неединственное решение. Выведенные аналитические формулы показали, что в данном случае решением обратной кинетической задачи являются не значения кон-

стант скоростей реакций или параметры их температурных зависимостей, а алгебраические комбинации констант скоростей реакций. То есть в данной работе впервые введено понятие приближенной нелинейной параметрической функции, представляющей собой алгебраическую комбинацию констант скоростей реакций, равенство которой определенному значению обеспечивает решение обратной кинетической задачи при любых значениях констант скоростей реакций, входящих в эту комбинацию. В отличие от классической нелинейной параметрической функции, определяемой в результате математического анализа дифференциальных уравнений кинетической модели, приближенная нелинейная параметрическая функция определяется в результате аналитического решения уравнений кинетической модели после их упрощения с учетом приближений, сформулированных по результатам кинетического анализа.

Таблица 3

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

В результате проведенных вычислительных экспериментов показано, что полиметилметакрилатный макроинициатор, полученный радикально-координационной полимеризацией метилметакрилата с участием титаноцендихлорида состоит из неактивных полиметилметакрилатных цепей и аддуктов титаноцендихлорида с полиметилметакрилатными цепями, включая координационные активные центры Ad_{201} . Показано, что с увеличением концентрации координационных активных центров (что происходит при росте температуры синтеза макроинициатора от 313 до 353 К и отношения начальной концентрации тита-

ноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила от 0.1 до 10 при постоянной начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л (рис. 7)) скорость полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора увеличивается (рис. 8, а, б). Кроме того, скорость полимеризации возрастает с увеличением ее температуры (рис. 8, в).

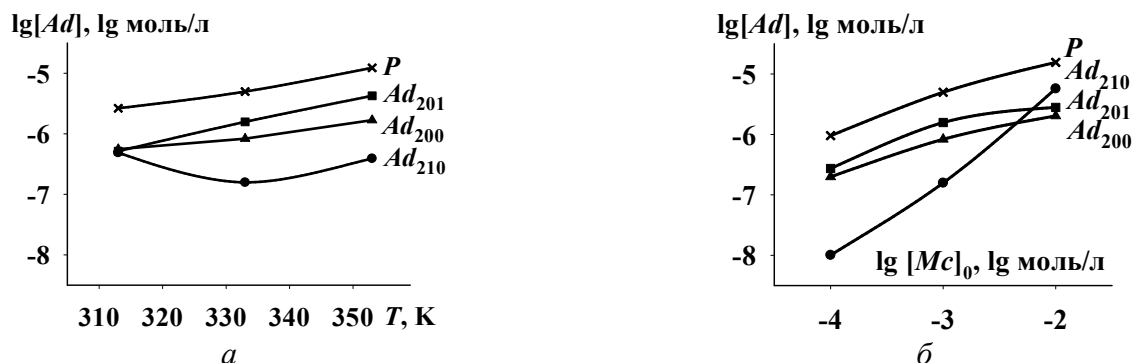


Рис. 7. Концентрации компонентов макроинициатора, синтезированного при различной температуре (а) и различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ (при начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л) (б); отбор макроинициатора проводился при $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; концентрации аддуктов Ad_{220} , Ad_{120} , Ad_{121} не приведены на графиках из-за очень низких значений (10^{-15} - 10^{-12} ммоль/л).



Рис. 8. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата в процессе полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различной температуре синтеза макроинициатора (а), различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ 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

Композиция «полиметилметакрилатный макроинициатор + метилметакрилат» может использоваться в качестве 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. Полученные результаты позволяют понять принципы подбора условий синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающие максимальное содержание в нем координационных активных центров, и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора.

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.

Цитируемые работы

[1] Фризен, А.К. Металлокомплексные соединения в радикально иницируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: дис. ... д-ра хим. наук / А.К. Фризен. – Уфа, 2017. – 336 с.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Улитин, Н.В. Роль металлоценовой добавки в радикально иницируемой 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.

[6] 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.

[7] Podzimek, S. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fraction / S. Podzimek. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 372 p.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. 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. Shiyan, 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.

2. 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.

Материалы конференций

1. Шиян, Д.А. Теоретическое исследование кинетики радикально инициируемой 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.

2. **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. – Sterlitamak: Sterlitamaksky filial UUNiT, 2023. – С. 61-64.

3. **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 УУ-НТ, 2024. – С. 10-12.

4. **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, посвященная 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 20.

5. **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.