ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Бигаева Л.А., к.ф.-м.н., доцент,
Колокольникова Д.В., магистрант,
Бирский филиал УУНиТ, г. Бирск, Россия

Аннотация. В статье рассматривается применение интегрального преобразования Лапласа к кинетическому моделированию процессов полимеризации. Показано, что данный математический аппарат позволяет перейти от бесконечномерной системы уравнений молекулярно-массового распределения к конечномерной системе в области изображений, что делает возможным численное решение задачи.

Ключевые слова: преобразование Лапласа, метод моментов, дифференциальное уравнение, кинетика полимеризации, молекулярно-массовое распределение.

Математическое моделирование процессов полимеризации связано с фундаментальной трудностью. В ходе реакции образуются макромолекулы различной длины, и для каждой длины цепинеобходимо записать отдельное дифференциальное уравнение, которое получаетсяисходя из условий материального баланса по каждому из компонентов реакции с учетом закона действующих масс, определяющую скорость образования и исчезновения этого компонента. Поскольку степень полимеризации может достигать тысяч и десятков тысяч [4], исследователь сталкивается с бесконечной (или очень большой) системой дифференциальных уравнений.

Существует два основных пути решения данной проблемы. Первый — метод моментов[1, 5], при котором рассматриваются лишь интегральные характеристики распределения (среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы). Данный метод используется обычно в случае, когда не

обязательно точно знать кривую распределения изучаемого полимера, а достаточно ограничиться первыми несколькими моментами, которые дают необходимые для практических целей определенную информацию о характере самого распределения. Второй путь — применение интегрального преобразования Лапласа[3]. В отличие от метода моментов, преобразование Лапласа не «сжимает», не усредняет информацию о распределении, а позволяет получить функцию в комплексной области, из которой при необходимости можно восстановить весь профиль молекулярно-массового распределения (ММР).

Рассмотрим кинетическую схему полимеризации, включающую стадии инициирования, роста цепи и обрыва. Концентрации растущих цепейR_nи «мертвых» (неактивных) полимерных цепейP_nдлины nописываются системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Если перейти от дискретной переменной nк непрерывной (приближение длинных цепей), система уравнений в частных производных приобретает вид:

$$\frac{\partial R(n,t)}{\partial t} + k_p M \frac{\partial R(n,t)}{\partial n} = -k_t R(n,t) \int_0^\infty R(m,t)\, dm \tag{1}$$

Применяя преобразование Лапласа по переменнойn:

$$\tilde{R}(s,t) = \int_0^\infty e^{-sn} R(n,t)\, dn, \tag{2}$$

избавляемся от производной по длине цепи. Система уравнений в частных производных сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений относительно функций$\tilde{R}(s,t)$,зависящих от времениtи параметраs. Эта система может быть решена численно или аналитически для каждого фиксированного значенияs[1, 4].

После нахождения решения в области изображений$\tilde{R}(s,t)$,исходное распределение$R(n,t)$восстанавливается с помощью обратного преобразования Лапласа:

$$R(n,t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{-sn} \tilde{R}(s,t)\, ds. \tag{3}$$

Аналитическое вычисление обратного преобразования Лапласа возможно лишь для простейших кинетических схем. В реальных задачах приходится прибегать к численным методам решения [2].

Примером успешного применения метода служат работы [1, 5]по кинетике ионно-координационной полимеризации с участием реакции передачи цепи на мономер. Соответствующие расчеты позволили найти зависимость концентрации растущих макромолекул от степени полимеризации*i*, т.е. кривую ММР:

$$[R_i] = [R_1]_0 \exp^{\frac{-k_м(i-1)}{k_p}} \left\{ \frac{1}{(k_p + k_м)} \left(k_м + k_p \exp\left[-(\tau - \frac{(i-1)}{k_p})(k_p + k_м) \right] \right) \right\}. \quad (4)$$

Если сравнить оба метода, как методмоментов, так и метод преобразования Лапласарешают проблему размерности, но делают это по-разному. Метод моментов дает лишь несколько чисел (например,Mn, Mw, полидисперсность), но работает чрезвычайно быстро. Преобразование Лапласа позволяет восстановить полную кривую распределения, однако требует численного обращения интеграла, что вносит дополнительную вычислительную погрешность.

Таким образом, выбор метода зависит от цели исследования. Если необходимо оперативно оценить средние характеристики продукта для целей управления технологическим процессом, предпочтителен метод моментов. Если же требуется детальный анализ формы распределения (например, для выявления бимодальности или оценки влияния побочных реакций), применение преобразования Лапласа является более информативным.

Таким образом, преобразование Лапласа представляет собой мощный инструмент кинетического моделирования полимеризации. Оно позволяет «обойти» бесконечную размерность задачи, связанную с длиной полимерной цепи, и получить доступ к полному молекулярно-массовому распределению. Ключевым ограничением метода является сложность обратного преобразования, требующего применения численных алгоритмов. Тем не менее, в задачах, где форма распределения имеет принципиальное значение, а

условия протекания процесса далеки от стационарных, данный подход остается востребованным и развивается в работах современных исследователей.

Литература

1. Бигаева, Л. А. Полуаналитический метод решения обратных задач кинетики ионно-координационной полимеризации : специальность 02.00.04 "Физическая химия", 05.13.18 "Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ" : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / БигаеваЛюзия Ахатовна. – Уфа, 2009. – 160 с. – EDN NQPAKZ.

2. Бигаева, Л. А. Курс лекций по численным методам : Учебное пособие для студентов физико-математического факультета / Л. А. Бигаева, И. И. Латыпов. – Бирск : Башкирский государственный университет, 2018. – 138 с. – ISBN 978-5-86607-476-5. – EDN UMYXHX.

3. Бугров Я.С. Высшая математика. Дифференциальные уравнения. Кратные интегралы. Ряды. Функции комплексного переменного / Бугров Я.С, Никольский С.М. - М.: Наука, 1981.-448с.

4. Монаков Ю.Б. Полицентровость каталитических систем в полимеризационныхпроцессах / Ю.Б. Монаков, Н.Н. Сигаева // Высокомолек. соед. Серия С - 2001. -Т. 43, №9. - С. 1667-1688.

5. Усманов С.М., Бигаева Л.А., Усманов А.С. Расчет функции распределения молекулярных масс ионно-координационной полимеризации изопрена. // Труды кафедры экспериментальной и теоретической физики. ИФМиК УНЦ РАН.– Уфа: Гилем, 2006.– Вып. 2. – С79-86.