005002404

Бадртдинова Файруза Тахваловна

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

02.00.04 физическая химия

17 НОЯ 2011

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

УФА-2011

Работа выполнена в лаборатории «Математическое моделирование полимеризационных процессов и численное решение обратных задач химической физики» при Проблемной лаборатории «Математическое моделирование и механика сплошных сред» Академии наук Республики Башкортостан Бирской государственной социально-педагогической академии

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Спивак Семен Израилевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук **Померанцев Алексей Леонидович**

доктор химических наук, старший научный сотрудник **Балаев Александр Всеволодович**

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Защита диссертации состоится 8 декабря 2011 года в 14^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 в ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет» по адресу: 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, химический факультет, ауд.305, e-mail: dissovet2@rambler.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

Автореферат разослан «1» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н, профессор Прочухан Ю.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Аспарагиновая кислота является аминокислотой, которая входит в структурную единицу белков. Как известно, аминокислоты используют для синтеза полипептидов, полиамидов. Один из методов ее получения, который является экологичным и экономичным, - метод твердофазной поликонденсации. Продукт твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты - полисукцинимид, из которого можно получить полиамид. Основной ценностью таких полимеров является их биоразложимость и биосовместимость. Отсюда следует широкое применение данного полимера и его производных (полиаспарагиновая кислота) в биологической и фармацевтической области, в сельском хозяйстве, медицине, трансплантологии и др.

Возникает задача исследования механизма реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты. Исследования механизма реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты ведутся в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН под руководством С.Д Варфоломеева и В.М. Гольдберга[1].

Основным этапом идентификации механизма сложной реакции является построение и анализ кинетической модели, то есть построение кинетической схемы протекания реакций, математического описания реакций. Математическое описание состоит из уравнений скорости каждой стадии, зависимости кинетических параметров от температуры.

Для определения зависимостей концентрации от времени, а также для нахождения численных значений кинетических параметров необходимо решать прямую и обратную задачи. В обратной задаче по экспериментальным данным рассчитываются кинетические параметры реакций (константы скорости), то есть обратная задача преследует цель воссоздать кинетическую схему превращения. Решение обратной кинетической задачи связано с большими вычислительными трудностями, поэтому необходимо построить новые алгоритмы решения таких задач. Следствием большого количества определяемых кинетических параметров и недостаточной информативности может стать неединственность решения обратной задачи.

Одним из способов математической обработки эксперимента является решение задачи неоднозначности путем определения интервалов неопределенности кинетических параметров. Этот способ предложен Л.В. Канторовичем[2].

Цель работы построить и проанализировать кинетическую модель реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты (ПАК).

---

[1] Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору В.М. Гольдбергу за предоставление экспериментальных данных, постоянное внимание и интерес к работе на всех этапах ее выполнения.

[2] Канторович Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений // Сибирский математический журнал. 1962. Т.3. №5. С. 701-709.

Задачи исследования:

– проанализировать различные кинетические схемы реакции ПАК;

– вывести математическое описание реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты в виде системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ);

– определить кинетические параметры реакции ПАК, при которых достигается наилучшее соответствие между расчетными значениями и экспериментальными данными;

– определить интервалы неопределенностей констант скоростей для реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты.

Научная новизна:

– проведен анализ взаимного соответствия различных частных кинетических схем реакции;

– построена кинетическая модель реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты;

– определены интервалы параметров при условии вариации экспериментальных измерений в пределах их погрешности;

– выделены кинетические схемы с минимальным числом стадий, описывающие экспериментальные данные.

Практическая значимость результатов работы

Построена кинетическая модель и предложены различные ее модификации, хорошо описывающие экспериментальные данные. Предложенный механизм реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты дает возможность направленного управления синтеза полимера с требуемым выходом и качеством.

Разработан программный комплекс для нахождения кинетических параметров и определения интервалов их неопределенности для реакции твердофазной ПАК. Комплекс обладает понятным интерфейсом, позволяющим использовать его непосредственно конечному пользователю, т.е. химику-экспериментатору.

Разработанный программный продукт используется при чтении курса «Компьютерные технологии в образовании и науке» на кафедре информатики и информационных технологий в образовании по специальности «Химия», «Математическое моделирование полимеризационных процессов» на кафедре математического моделирования и информационных систем ГОУ ВПО «Бирская государственная социально-педагогическая академия».

Публикации. По результатам работы опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 10 работ в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на ***130*** страницах машинописного текста и включает следующие разделы: введе-

ние, четыре главы, заключение. Содержит ***45*** таблиц и ***63*** рисунка. Библиография включает ***137*** наименований.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и семинарах: Научная конференция аспирантов и студентов «Наука в школе и вузе» (Бирск: БирГСПА, 2009); VII Всероссийская научно-методическая конференция «ЭВТ в обучении и моделировании» (Бирск, БирГСПА, 19-20 июня 2009); XVIII Всероссийская Школа-коллоквиум по стохастическим методам и XVII Всероссийский симпозиум по прикладной и промышленной математике (Казань, весенняя сессия, 1 – 8 мая 2011); VI Всероссийская научно-практическая конференция «Обратные задачи химии» Памяти акад. РАН Ю. Б. Монакова (Бирск, БирГСПА, июнь 2011); Научные семинары кафедры математического моделирования и информационных систем БирГСПА, математического факультета и информационных технологий БашГУ.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, указаны цель и основные задачи исследования, определена новизна, представлены сведения по практической значимости и апробации работы.

Глава 1. Анализ поликонденсационных процессов

В первой главе приведен обзор литературы по математическому моделированию сложных химических реакций и изложены основные принципы поликонденсационных процессов.

В первой части рассмотрены вопросы химической кинетики сложных реакций, дан вывод систем дифференциальных уравнений сложных реакций. Сформулированы прямая и обратная задачи химической кинетики.

Во второй части раскрыты вопросы о поликонденсационных процессах, описаны их свойства, основные стадии синтеза полимеров. Приведен анализ публикаций по аспарагиновой кислоте, твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты, полисукцинимиду. Приведены различные методы поликонденсации аспарагиновой кислоты с участием и без участия катализатора, основные аспекты реакции ПАК.

В третьей части рассмотрены основные работы по исследованию кинетики и механизма протекания реакции, соответствующие кинетические схемы, кинетические параметры процесса, приведены результаты, полученные различными методами анализа.

В четвертой части приведены основные задачи исследования работы.

Глава 2. Обратные задачи химической кинетики

Во второй главе рассматриваются особенности решения обратных задач, а также проблема неоднозначности решения обратных задач.

В первой части раскрывается вопрос о минимизации критерия соответствия расчетных и экспериментальных данных, что является основой при решении обратной задачи. Точного решения обратной кинетической задачи обычно не существует вследствие ошибок в экспериментальных данных, большого числа неизвестных параметров и сложности кинетической модели. Если из опыта известны наборы данных, содержащие концентрации компонентов $C_i^{эксп}$ в различные моменты времени t_i, то общий подход к определению неизвестных констант базируется на минимизации функции S, отклонений экспериментальных значений $C_i^{эксп}$ от рассчитанных $C_i^{расч}$:

$$S(k_0, k_1 ... k_m) = \sum_{i-1}^{N} \left(C_i^{эксп} - C_i^{расч} \right)^2 \ (i = 1...N) \qquad (1)$$

Неравенство, которое характеризует вариацию экспериментальных данных в пределах величины их максимальной относительной погрешности, имеет вид:

$$\max_i \frac{\left| C_i^{эксп} - C_i^{расч} \right|}{C_i^{эксп}} \le \varepsilon , \qquad (2)$$

где N - количество экспериментальных точек, m – количество определяемых параметров, ε – допустимая максимальная относительная погрешность.

Решение состоит в поиске констант, минимизирующих функцию (1). Задача определения параметров сводится к одному из методов: наименьших квадратов, минимальных модулей либо минимизации максимального уклонения – метод выравнивания по Чебышеву. В данной работе для минимизации функции S используется метод наименьших квадратов.

Во второй части второй главы даются сведения об интервалах неопределенности.

При решении обратных задач химической кинетики нередко приходится сталкиваться с неоднозначностью решения. Общая причина появления неединственности решения обратной задачи состоит в приближенном характере любой математической модели, отражающей лишь некоторые черты реакции, к тому же - в определенной области входных параметров. Одним из выходов из сложившей ситуации является применение интервального анализа. Постановка задачи математической обработки эксперимента, основанная на определении интервалов неопределенности констант, была впервые предложена Л.В. Канторовичем. При решении данной задачи необходимо только знание величины предельно допустимой погрешности эксперимента. Таким образом, интервал неопределенности

$$d_j = \left[\min k_j, \max k_j \right] \qquad j = 1...m$$

по параметру k_j есть некоторый отрезок, внутри которого выполняется неравенство (2), т. е. в пределах которого кинетическая модель не противоречит измерениям.

Такая постановка задачи обработки эксперимента не требует знания информации о статистических свойствах распределения погрешности измерений. Величины ε в неравенстве (2) есть характеристики предельно допустимых погрешностей эксперимента. Информация о величине предельно допустимой погрешности, как правило, присутствует. И тогда выполнение условия (2) означает, что модель описывает измерения в пределах, обусловленных величиной максимально допустимой погрешности измерений, что совершенно естественно.

Ставится задача: для каждой константы найти интервал неопределенности (точнее его границы). Для определения интервала по константе k_j необходимо найти $\min k_j$ и $\max k_j$ при выполнении ограничения (2).

При поиске происходит одновременное решение прямой кинетической задачи с определенным набором констант и проверка удовлетворения найденных значений концентраций неравенству (2). Если найденные значения концентраций удовлетворяют неравенству, то данный набор констант содержится в искомом интервале неопределенности.

В следующей части второй главы приведены методы нахождения интервалов неопределенности. Существует небольшое количество методов определения интервалов неопределенности. Например, метод перебора, который является самым простым, но и самым медленным. Его недостатком является необходимость большого количества вычислений значений функции минимизации. В данной работе использовался метод, основанный на идее Л.В. Канторовича. Если в предыдущих работах шаг нахождения интервала неопределенности являлся постоянным, то в настоящей работе используется переменный шаг.

Чтобы найти границу искомого интервала d_j, нужно взять определенный набор констант и зафиксировать все константы, кроме одной, например k_j. Набор констант определяется из решения обратной задачи.

Рассматривается следующий алгоритм нахождения интервала неопределенности по константе k_j.

Пусть начальная точка $\left(k_1^0,...,k_m^0\right)$ найдена. Возьмем начальное значение шага h_0. Для нахождения искомого интервала для j-ой константы определим $\max k_j$ (алгоритм нахождения $\min k_j$ тот же самый, только шаг следует взять со знаком минус). Добавив к k_j^0 шаг h_0, получим следующий набор констант $\left(k_1^0,...,k_j^0+h_0,...,k_m^0\right)$. Теперь с имеющимся набором констант решаем прямую задачу и проверяем совместность неравенства (2). В случае удовлетворения

неравенству точка $k_j^0 + h_0$ принадлежит искомому интервалу, и мы продолжаем двигаться в правую сторону в случае поиска $\max k_j$. Если точка $k_j^0 + h_0$ не удовлетворяет неравенству (2), то уменьшаем шаг в два раза $h_1 = \frac{h_0}{2}$ и, добавляя его к k_j^0, получаем новый набор констант $\left(k_1^0, ..., k_j^0 + h_1, ..., k_m^0\right)$. С полученным набором констант решаем прямую задачу и проверяем совместность неравенства (2). Данный процесс продолжаем до тех пор, пока не получится шаг с требуемой точностью. Тем самым определяются границы интервала неопределенности. Аналогичная процедура поиска для остальных констант скоростей. Метод с переменным шагом удобен тем, что один и тот же шаг можно взять для всех констант.

В последней части второй главы рассматриваются постановка прямой и обратной кинетических задач, основные методы их решения, а также описан алгоритм программы OBR нахождения констант скоростей.

Глава 3. Анализ механизма реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты

Третья глава посвящена построению кинетической модели реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты.

В первой части проводится анализ механизма реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты. Экспериментально химическую реакцию поликонденсации аспарагиновой кислоты изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), регистрирующим, как известно, потерю веса образца при его нагревании. Метод является информативным для изучения кинетики этого сложного превращения, т. к. в этой реакции испаряется вода, удаляемая из образца из-за достаточно высокой температуры опытов. Измерения проводили в температурном диапазоне от 169^0C до 227^0C. В результате были получены изотермы кинетики потери веса кислоты (Рис.1). Кинетика реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты изучалась в институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской Академии наук[3]. Полученные закономерности позволили сделать предположение, что процесс проходит в двух автономных зонах твердой фазы. Согласно этой гипотезе, в твердофазных хими-

---

3 Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В., Щеголихин А.Н., Варфоломеев С.Д. Кинетический анализ твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты // Доклады Академии наук. 2008. Т. 423. №5. С. 583-587; Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В., Щеголихин А.Н., Варфоломеев С.Д. Регулирование твердофазной поликонденсации L-аспарагиновой кислоты // Доклады академии наук, серия химическая. 2009. Т. 429. №5. С. 627-630.

ческих превращениях имеются две реакционные зоны, в которых может проходить реакция. Первая – это те участки, в которых изначально присутствуют реакционноспособные центры, т.е. «потенциальная» зона. Вторая - образуется в ходе самого химического процесса, является его результатом. Это «динамическая» область. В случае твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты оказалось, что реакция в первой зоне проходит относительно быстро и заканчивается задолго до полного превращения мономера вследствие уменьшения соответствующей зоны. В другой зоне, где реакция протекает существенно медленнее, уменьшение скорости реакции происходит благодаря уменьшению исходной кислоты.

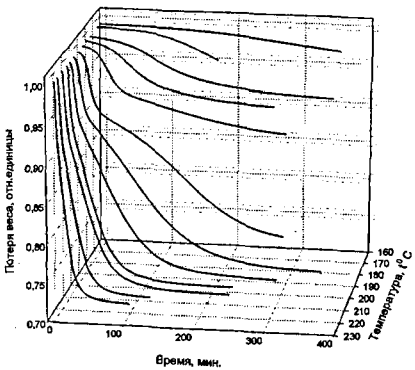


Рис. 1 Потеря веса в изотермическом ТГА аспарагиновой кислоты; температурный диапазон 169-228^{0}С

Кривые, приведенные на рис.1, в зависимости от температуры имеют сложную форму. При низких температурах 169^{0}С и 172^{0}С реакция не проходит до конца, скорость изменения веса растет, что можно увидеть на рис.2, а в температурном диапазоне 180^{0}С – 200^{0}С на зависимости скорости превращения от времени образуется один максимум (рис.3).

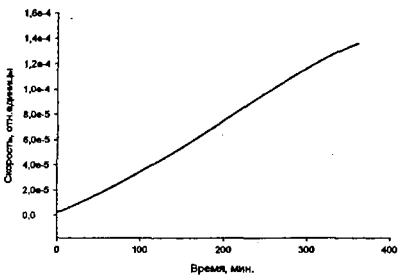


Рис.2. Скорость изменения потери веса образца при температуре опыта 169^{0}С

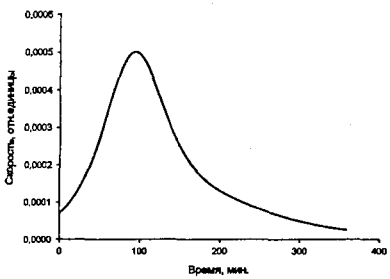


Рис.3. Скорость изменения потери веса образца при температуре опыта 182^{0}С

При температурах 203^{0}С – 212^{0}С образуются два максимума превращения, которые четко видны на рис. 4.

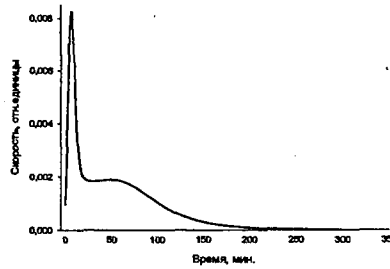


Рис.4. Скорость изменения потери веса образца при температуре опыта 212^{0}С

Из рис. 4 видно, что в начальный период времени от 0 до 10 минут реакция протекает с увеличением скорости, и, не достигая половины временного промежутка от 28 до 62 минут, наблюдается небольшое увеличение скорости реакции, а затем скорость постепенно понижается.

В условиях высоких температур оба максимума сливаются. Поведение кривых можно объяснить различными скоростями испарения воды из двух зон и, естественно, их наложением друг на друга, а также параллельностью двух зон, в каждой из которой конечный продукт возникает после образования промежуточного.

Кроме упомянутого ранее протекания реакции в двух автономных зонах, следует отметить еще одну важную особенность изучаемой реакции. Превращение исходного мономера в конечный продукт в каждой из зон происходит в две стадии. Первая – собственно поликонденсация, которая приводит к росту молекулярной массы и реализуется в виде двух параллельных реакций с выделением воды в качестве побочного продукта. Первая реакция - это прямое взаимодействие двух молекул мономера. Вторая реакция – это автокаталитическое превращение с участием возникающего олигомера. Последнее предположение основано на экспериментально наблюдающемся увеличении скорости потери массы (выделения воды). Во второй стадии происходит реакция полимераналогичного превращения получающегося полимера: карбоксильная и имидная группы отщепляют воду с образованием сукцинимидного цикла. Конечным продуктом является полисукцинимид, образование которого обусловлено отщеплением двух молекул воды от молекулы исходного мономера.

В работе проводится вычислительный анализ данной реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты. Результатом расчета являются константы скоростей и энергии активации для предполагаемых стадий этой сложной реакции.

Кинетическая схема общей реакции состоит из двух частей, каждая из которых включает три реакции (схема 1).

Схема 1.

Кинетическая схема реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты – «Полная схема»

Первая зона		Вторая зона	
Химическая реакция	Скорость стадии	Химическая реакция	Скорость стадии
$\alpha A \rightarrow B_1 + C_1$	$w_1 = k_1 \alpha A$	$(1-\alpha)A \rightarrow B_2 + C_2$	$w_4 = k_4 (1-\alpha) A$
$\alpha A + C_1 \rightarrow B_1 + C_1$	$w_2 = k_2 \alpha A C_1$	$(1-\alpha)A + C_2 \rightarrow B_2 + C_2$	$w_5 = k_5 (1-\alpha) A C_2$
$C_1 \rightarrow D_1 + B_1$	$w_3 = k_3 C_1$	$C_2 \rightarrow D_2 + B_2$	$w_6 = k_6 C_2$

Здесь: A – исходный мономер; B_1, B_2 – вода, выделяющаяся в каждой из проходящих реакций; C_1,C_2 – автокатализирующий промежуточный продукт - димер, тример и т. п.; D_1,D_2 – конечный продукт; α - параметр, отражающий долю исходного мономера в данной зоне, α=const.

В этой части приводятся еще одна кинетическая схема, без учета прямой реакции (схема 2).

В схеме 2 отсутствует простая реакция, отвечающая за прямое взаимодействие молекул мономера, которая приводит к возникновению промежуточного продукта (автокатализирующий продукт), т.е. необходимо в исходном веществе присутствие в качестве примеси небольшого количества автокатализирующего продукта, который отвечает за начало процесса. В первой схеме за начало процесса ответственна прямая реакция. В дальнейшем анализ и основные расчеты будут выполнены по первой схеме. По второй схеме будут приведены расчеты для дополнительного анализа.

Схема 2.

Кинетическая схема реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты – «Неполная схема»

Первая зона		Вторая зона	
Химическая реакция	Скорость стадии	Химическая реакция	Скорость стадии
$\alpha A + C_1 \rightarrow B_1 + C_1$	$w_2 = k_2 \alpha A C_1$	$(1-\alpha)A + C_2 \rightarrow B_2 + C_2$	$w_5 = k_5 (1-\alpha) A C_2$
$C_1 \rightarrow D_1 + B_1$	$w_3 = k_3 C_1$	$C_2 \rightarrow D_2 + B_2$	$w_6 = k_6 C_2$

Из кинетической схемы 1 на основе закона действующих масс получили математическое описание в виде системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) для концентраций участвующих в реакции веществ:

$$
\begin{cases}
\dfrac{d[A]}{dt} = -k_1\alpha[A] - k_2\alpha[A][C_1] - k_4\left(1-\alpha\right)[A] - k_5\left(1-\alpha\right)[A][C_2] \\
\dfrac{d[C_1]}{dt} = k_1\,\alpha\cdot[A] + k_2\alpha\,[A][C_1] - k_3[C_1] \\
\dfrac{d[C_2]}{dt} = k_4\left(1-\alpha\right)[A] + k_5\left(1-\alpha\right)[A][C_2] - k_6[C_2] \\
\dfrac{d[B_1]}{dt} = k_1\,\alpha[A] + k_2\alpha[A][C_1] + k_3[C_1] \\
\dfrac{d[B_2]}{dt} = k_4\left(1-\alpha\right)[A] + k_5\left(1-\alpha\right)[A][C_2] + k_6[C_2] \\
\dfrac{d[D_1]}{dt} = k_3[C_1] \\
\dfrac{d[D_2]}{dt} = k_6[C_2]
\end{cases}
\qquad (3)
$$

при начальных условиях t=0, $[A]=a_0$ $[B_1]=0$, $[C_1]=0$, $[D_1]=0$, $[B_2]=0$, $[C_2]=0$, $[D_2]=0$.

Решением системы ОДУ является нахождение концентраций участвующих в реакции веществ в любой момент времени, исходя из известных начальных концентраций и констант скоростей отдельных стадий. Но для решения системы ОДУ необходимо знать параметры $k_1,...,k_6$, которые находятся в результате решения обратной задачи.

Во второй и третьей частях представлено численное определение кинетических параметров в соответствии с математическим описанием (3). Все константы вычисляются путем минимизации функционала (1).

Расчетные значения $C_i^{расч} = C_i^{расч}(t,k)$ (t – время, $k = k_1...k_m$ - константы скорости) находятся из решения системы ОДУ (3) следующим образом:

$$C_i^{расч} = C_1^{расч} - \frac{(A_1 - A_i)}{A_1}\delta C_1^{расч},\ i = 1...N, \qquad (4)$$

где $C = (C_1^{расч}, C_2^{расч}, ..., C_n^{расч})$ - расчетный вес исходного вещества в относительных единицах, $C_1^{расч}$ – вес в начальный момент времени t_1, и так далее, $C_n^{расч}$ – вес в конечный момент времени t_n, в данном случае $\delta = 1 - \dfrac{C_n^{эксп}}{C_1^{эксп}}$ выражает максимальную потерю веса при определенной температуре, известную только из экспериментальных данных, $[A_i]$ - концентрация найденная расчетным методом из системы ОДУ.

Минимизация функционала (1) достигается с помощью метода Хука-Дживса. Метод Хука-Дживса служит для поиска экстремума функционала минимизации и относится к прямым методам, то есть опирается непосредственно на значения функционала (1). В результате решения обратной задачи найдены константы скоростей, которые приведены в табл.1.

Таблица 1.

Значения констант скоростей в температурном диапазоне опыта 187^{0}C – 227^{0}C

t^0C, α	Размерность констант	Константы 1 зоны	Константы 2 зоны	t^0C, α	Размерность констант	Константы 1 зоны	Константы 2 зоны
187	1/мин	k_1=0.0023	k_4=0.0002	212	1/мин	k_1=0.01	k_4=0.0016
0.6	л/(моль·мин)	k_2=0.032	k_5=0.319	0.2	л/(моль·мин)	k_2=0.35	k_5=3.2
	1/мин	k_3=0.0004	k_6=0.0639		1/мин	k_3=0.011	k_6=2.3
197	1/мин	k_1=0.0033	k_4=0.00048	218	1/мин	k_1=0.016	k_4=0.0024
0.5	л/(моль·мин)	k_2=0.081	k_5=1.1	0.25	л/(моль·мин)	k_2=0.58	k_5=4.85
	1/мин	k_3=0.015	k_6=0.48		1/мин	k_3=0.02	k_6=3.3
208	1/мин	k_1=0.0045	k_4=0.00094	227	1/мин	k_1=0.037	k_4=0.0074
0.25	л/(моль·мин)	k_2=0.17	k_5=2.57	0.25	л/(моль·мин)	k_2=1.24	k_5=10.9
	1/мин	k_3=0.005	k_6=1.7		1/мин	k_3=0.059	k_6=7.64

Поскольку значение параметра α основывается на экспериментальных данных, то значение α может быть из диапазона [0.1; 0.9]. Для нахождения констант скоростей использовали оптимальное значение параметра α из указанного диапазона при определенной температуре.

Графики соответствия экспериментальных данных и расчетных значений представлены на рис. 5.

Относительная погрешность отклонения расчетных значений и экспериментальных данных находится в пределах 0.6%.

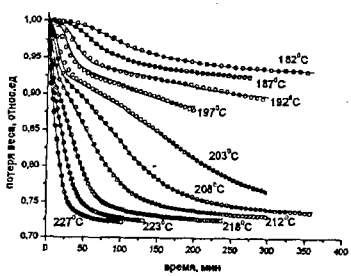
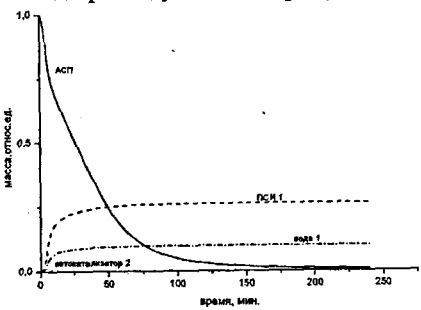


Рис.5 Результаты расчета изотерм ТГА с помощью программы OBR в температурном диапазоне 182^{0}C – 227^{0}C: эксперимент – точки; расчет – сплошные линии

Расходование и образование всех реагентов реакции при температуре опыта 218^{0}C для первой и второй зон приведены на рис. 6 и 7.

Из рис. 6 и 7 видно, что исходный реагент в ходе реакции расходуется полностью. Продуктами реакции является вода и полисукцинимид. Распределение конечного продукта – полисукцинимида - по молекулярным весам зависит от соотношения констант

скоростей, приводящих к наращиванию молекулярной цепи и прекращению роста этой цепи. Промежуточный продукт во второй зоне вначале до 60 минут накапливается, а затем расходуется. В первой (быстрой) зоне накопление и расход промежуточного продукта происходит за 13 минут.



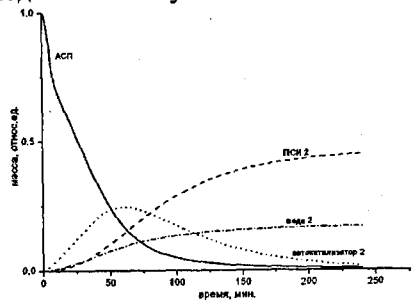


Рис. 6, 7. Поведение исходных веществ и конечных продуктов первой и второй зон соответственно процесса ПАК при температуре опыта 218^{0}С, ПСИ – полисукцинимид, АСП – аспарагиновая кислота

Для полного расхода мономера достаточно потери веса в 13,5%, но поскольку в процессе реакции потеря веса происходит и у промежуточного продукта (полиаспарагиновой кислоты независимо от ее молекулярного веса), то реальная потеря веса для практически полного расходования мономера должна быть больше. Насколько больше - зависит от соотношения констант $(k_1+k_2)/k_3$ и $(k_4+k_5)/k_6$. Чем это отношение будет больше, тем вклад дегидратации промежуточного продукта будет меньше.

Рассмотрим соотношение констант при температуре 187^{0}С:

$$\frac{k_1+k_2}{k_3}=72.2; \quad \frac{k_4+k_5}{k_6}=3.5.$$

При температуре же 227^{0}С:

$$\frac{k_1+k_2}{k_3}=21.7; \quad \frac{k_4+k_5}{k_6}=1.42$$

Анализируя полученные соотношения, необходимо отметить, что скорость дегидратации промежуточного продукта выше во второй зоне.

В соответствии с зависимостью Аррениуса константы скорости реакции от температуры Т, определяются энергии активации для каждой реакции (табл.2). Графическая зависимость скорости реакции от температуры представлена на рис. 8.

Необходимо отметить, что поведение экспоненциальной функции в указанном диапазоне температур будет возрастать (рис.8а).

а) б)

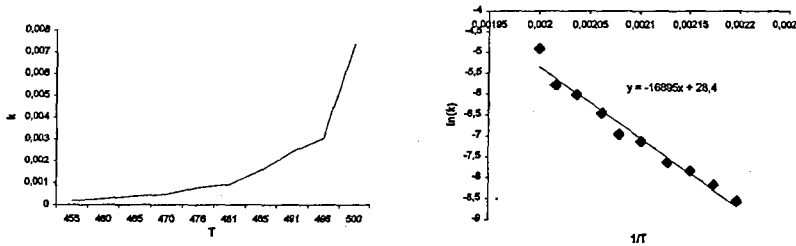


Рис.8. Зависимость константы скорости k_4 от температуры (а). Спрямление зависимости k(T) (б).

На рис.8б значение -16895 это есть E/R, где R=8.31 Дж/(моль·К) универсальная газовая постоянная, но так как энергии активации находятся в единицах измерения ккал/моль, то универсальная газовая постоянная будет равна $R=8.31\cdot0.239\cdot10^{-3}=0.00199$ ккал/(моль·К). Отсюда следует E=33.7 ккал/моль, $\ln(k_0)=28.4$.

Таблица 2.

Кинетические параметры стадий реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты по данным термогравиметрии

Стадия превращения	Предэкспонент $\ln(k_0)$		Энергия активации, E, ккал/моль	
	схема 1	схема 2	схема 1	схема 2
1) $\alpha A \xrightarrow{k_1} B + C$	29.5		32.6	
2) $\alpha A + C \xrightarrow{k_2} B + C$	37.3	26.2	37	27.6
3) $C \xrightarrow{k_3} D + B$	50.2	64.4	52.8	66.6
4) $(1-\alpha)A \xrightarrow{k_4} B + C$	28.4		33.7	
5) $(1-\alpha)A + C \xrightarrow{k_5} B + C$	36.8	45.8	34.0	44.0
6) $C \xrightarrow{k_6} D + B$	48.4	52.8	46.2	50.0

В последней части рассматривается сравнение найденных параметров с предыдущими работами.

Глава 4. Вычислительный эксперимент по расчету интервалов неопределенности кинетических параметров

В четвертой главе был описан вычислительный эксперимент по расчету интервалов неопределенности кинетических параметров.

В первой части приведена постановка задачи определения интервалов неопределенности, основанная на идее Л.В. Канторовича. Данная постановка задачи заключается в определении min k_j и max k_j (j=1..6) по всем константам, входящих в систему (3):

$$\min k_j \le k_j \le \max k_j \quad j = \overline{1,6}$$

В качестве критерия соответствия расчета измерениям используется неравенство (2).

Обозначим $d_j = \left[\min k_j, \max k_j\right]$. Вектор $d = \left(d_1 ... d_6\right)$ характеризует степень неопределенности каждого из искомых параметров, вызванную погрешностью измерений. С помощью этого вектора мы можем определить, какая точность измерений и в каких точках необходима, чтобы степень неопределенности в параметрах не превосходила заданной величины.

Во второй и третьей частях четвертой главы представлены интервалы неопределенности констант скоростей и параметра α с относительными погрешностями 1%, 2%, 3%. Расчет выполнен в интервале температур 182^0C – 227^0C.

Начальными точками для поиска интервалов неопределенностей использовались найденные в ходе решения обратной задачи кинетические константы, приведенные в главе 3.

Интервалы неопределенности для процесса твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты рассчитаны в диапазоне температур 187^0C - 227^0C при максимальных относительных погрешностях 1%, 2%, 3%. Найденные интервалы неопределенности при температуре 208^0C приведены в табл.3.

Таблица 3.

Интервалы неопределенности для системы ОДУ (3) при температуре 208^0C

Конст. скор.	Константы α=0.25	Интервал неопределенности, ε=1%	Интервал неопределенности для, ε=2%	Интервал неопределенности, ε=3%
k_1	0.0045	[0.0037; 0.0055]	[0.00307; 0.0066]	[0.0025; 0.0079]
k_2	0.17	[0.158; 0.185]	[0.144; 0.198]	[0.132; 0.214]
k_3	0.00498	[0.0024; 0.0072]	[0; 0.0098]	[0; 0.0124]
k_4	0.00094	[0.0006; 0.0015]	[0.00038; 0.0019]	[0.0002; 0.0032]
k_5	2.57	[2.5; 2.64]	[2.41; 2.7]	[2.31; 2.77]
k_6	1.69	[1.65; 1.74]	[1.6; 1.81]	[1.56; 1.89]

Графическое представление для константы k_3 имеет следующий вид:

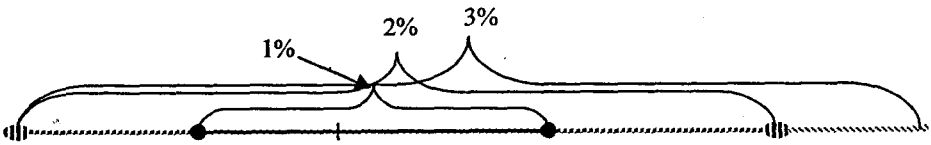


Рис. 9. Интервал неопределенности для константы k_3

Интервалы неопределенности при температуре опыта 208^0C включают нулевое значение для константы скорости k_3 с относительной погрешностью 2% и 3%.

Значение константы $k_3=0$ означает, что в первой зоне, где происходит реакция полимераналогичного превращения получающегося полимера с образованием сукцинимидного цикла, будет отсутствовать реакция образования конечного продукта. Так реализуется схема 3.

Схема 3.

Кинетическая схема реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты при $k_3=0$

Первая зона		Вторая зона	
Химическая реакция	Скорость стадии	Химическая реакция	Скорость стадии
$\alpha A \rightarrow B_1 + C_1$	$w_1 = k_1 \alpha A$	$(1-\alpha)A \rightarrow B_2 + C_2$	$w_4 = k_4 (1-\alpha) A$
$\alpha A + C_1 \rightarrow B_1 + C_1$	$w_2 = k_2 \alpha A C_1$	$(1-\alpha)A + C_2 \rightarrow B_2 + C_2$	$w_5 = k_5 (1-\alpha) A C_2$
		$C_2 \rightarrow D_2 + B_2$	$w_6 = k_6 C_2$

Таким образом, образование конечного продукта приходится только на вторую зону. Несмотря на это, при $k_3=0$ с величиной погрешности ε=2% полученная кинетическая модель хорошо описывает все экспериментальные данные. Соответствие экспериментальных и расчетных данных при условии $k_3=0$ приведено на рис. 10. Константы скоростей приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Константы скорости при температуре 208°С ε=2%

Константы скорости	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Константы для СДУ (3) α=0.25	0.0045	0.17	0	0.00094	2.57	1.69

Аналогичные интервалы неопределенности для констант скоростей k_1, k_2, k_3, k_4 k_5 получены при температуре опыта 187°С и относительной погрешности 3% интервалы содержат точку нуль. Если рассматривать интервалы неопределенности при относительной погрешности 2%, то интервал с точкой нуль для константы k_1 исключается.

Интервалы неопределенности при температурах опыта 192°С-208°С содержат точку нуль только для константы k_3. при относительной погрешности 2%. При более высоких температурах нуль в интервалах для константы k_3 появляется только с относительной погрешностью 3%. При температуре опыта 227°С интервалы не содержат точку нуль при рассматриваемых относительных погрешностях.

Для оценки констант скоростей процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты рассмотрим интервалы неопределенности при температуре 223°С (табл. 5).

Из табл. 5 видно, что один интервал содержит точку нуль для константы k_3 в пределах величины погрешности ε=3%, а это означает, что можно исключить реакцию образования конечного продукта из первой зоны.

Таблица 5.

Интервалы неопределенности для системы ОДУ (3) при температуре 223^{0}С

Конст. скор.	Константы α=0.18	Интервал неопределенности, ε=1%	Интервал неопределенности, ε=2%	Интервал неопределенности, ε=3%
k_1	0.035	[0.029; 0.041]	[0.025; 0.048]	[0.021; 0.057]
k_2	0.91	[0.84;0.98]	[0.77; 1.06]	[0.71; 1.14]
k_3	0.031	[0.019; 0.041]	[0.0086; 0.05]	[0; 0.061]
k_4	0.0041	[0.003; 0.0052]	[0.0012; 0.0061]	[0.0011; 0.0072]
k_5	7.36	[7.15; 7.53]	[6.89; 7.72]	[6.61; 7.91]
k_6	5.32	[5.17; 5.46]	[5.03; 5.67]	[4.89; 5.92]

Кинетические константы, представленные в таблице 6, содержат одну константу с нулевым значением.

Таблица 6.

Константы скорости при температуре 223^{0}С ε=3%

Константы скорости	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Константы для СДУ (4) α=0.2527	0.035	0.91	0	0.0041	7.36	5.32

График соответствия экспериментальных данных с расчетными, полученными с помощью разработанной кинетической модели, приведен на рис. 11.

Из рисунка видно, что при отсутствии реакции образования конечного продукта в первой зоне при температуре опыта 223^{0}С наблюдантся хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

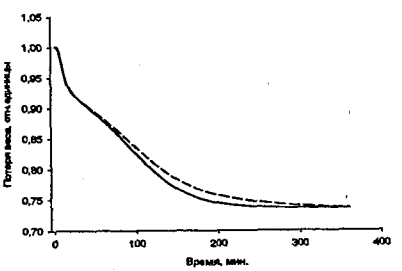


Рис.10 График соответствия экспериментальных и расчетных данных по потере веса при температуре опыта 208^{0}С; сплошная - расчет; пунктир - эксперимент

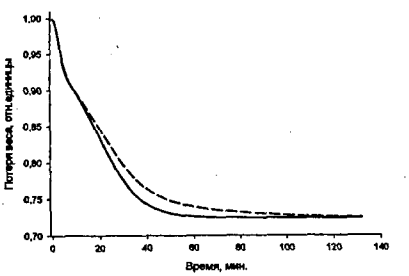


Рис.11 График соответствия экспериментальных и расчетных данных по потере веса при температуре опыта 223^{0}С сплошная - расчет; пунктир - эксперимент

Анализируя полученные интервалы неопределенности, следует отметить, что при уменьшении максимальной относительной погрешности ε интервалы неопределенности сужаются, что можно также заметить на зависимости констант скоростей от температуры (рис.12).

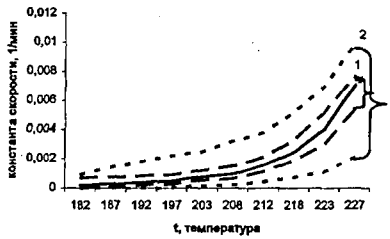


Рис.12 Зависимость константы скорости k_4 от температуры, ε=1%, ε=2%

Характер зависимостей других констант скоростей от температуры аналогичен.

Данная зависимость становится интересной, если найти интервалы неопределенности энергий активация и предэкспонент для каждой реакции процесса. Интервалы неопределенности представлены в таблице 7.

Из таблицы 7 видно, что значения энергий активаций для первой и второй схем принадлежат найденным интервалам неопределенности, а это говорит о том, что решение принадлежит одной области неопределенности.

Таблица 7.

Интервалы неопределенности для энергий активаций и предэкспонент

	1%	2%	3%
E_1	[45.3; 23.4]	[59.5; 17.4]	[62.6; 14.2]
$\ln(k_0)_1$	[42.1; 19.8]	[57.3; 14.1]	[60.6; 11.1]
E_2	[42.7; 32.9]	[42.6; 29.9]	[49.3; 26.8]
$\ln(k_0)_2$	[43.5; 33.2]	[43.7; 29.9]	[50.7; 25.3]
E_3	[79.4; 34.2]	[70.8; 26.2]	[63.3; 22.4]
$\ln(k_0)_3$	[76.9; 31.1]	[67.2; 23.5]	[61.5; 18.7]
E_4	[49.4; 24.2]	[50.9; 22.8]	[62.4; 21.6]
$\ln(k_0)_4$	[44.4; 19.1]	[47.9; 18.4]	[58.0; 16.8]
E_5	[35.7; 33.3]	[39,9;32.5]	[44.3; 30.5]
$\ln(k_0)_5$	[38.2; 35.7]	[40.8; 35.9]	[47.7; 32.7]
E_6	[49.2; 45.4]	[51.8; 43.9]	[55.7; 40.9]
$\ln(k_0)_6$	[51.8; 47.9]	[54.3; 46.5]	[58.5; 43.3]

Отметим, что из факта равенства некоторых констант нулю не следует отсутствие соответствующей стадии химического превращения. Это свидетельствует о том, что имеющаяся экспериментальная информация не дает возможности математического описания данной стадии. Возникает задача планирования специального эксперимента с целью уменьшения величины интервала неопределенности, выхода минимума на положительное значение. Планирование таких измерений - специальная задача, которая станет предметом наших дальнейших исследований.

Основные результаты и выводы

1. В работе рассматрена реакция твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты. На основании предложенной гипотезы протекания реакции и экспериментальных данных о потере веса исходного образца построена кинетическая модель реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты:

- в основе математического описания лежит предположение о двух зонах, отличающихся друг от друга по реакционной способности;
- рассмотрены различные варианты указанной кинетической схемы: 1) схема без учета реакции прямого взаимодействия молекул мономера, но с наличием в реакционной среде автокаталитического продукта; 2) схема, состоящая из одной кинетической зоны;
- найдены численные значения кинетических параметров реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты, описывающие эксперимент в пределах погрешности; найдены интервалы неопределенности кинетических параметров реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты при условии вариации измерений в пределах их погрешностей.

2. На основе полученных результатов выделены кинетические схемы с минимальным числом стадий: 1) схема, состоящая из двух зон, но во второй зоне отсутствует реакция прямого взаимодействия молекул мономера; 2) в первой зоне отсутствует реакция образования конечного продукта; 3) в первой зоне отсутствует реакция автокаталитического превращения с участием образующего промежуточного продукта.

3. Создан пакет прикладных программ для расчета кинетических параметров и определения интервалов неопределенности. Пакет реализован для определения кинетических параметров реакции твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендуемые ВАК

1. Бадртдинова Ф.Т., Спивак С.И., Гольдберг В.М., Бигаева Л.А. Кинетическая модель процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты по данным термогравиметрии // Пластические массы. 2011. №7. С. 37-40.

2. Бадртдинова Ф.Т., Спивак С.И., Гольдберг В.М. Интервальный подход при оценивании констант скоростей процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. №3. С. 65-70.

3. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И., Математическое моделирование процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты при термогравиметрическом режиме // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2010. Т. 17. Вып. 5. С. 687.

4. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И., Определение интервалов неопределенности для процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2011. Т. 18. Вып. 1. С. 103-104.

Публикации в других изданиях

5. Бадртдинова Ф.Т. Механизм поликонденсации аспарагиновой кислоты // Наука в школе и вузе: Материалы научной конференции аспирантов и студентов. Бирск: БирГСПА, 2009. С. 104-106.

6. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Постановка обратной задачи механизма поликонденсации аспарагиновой кислоты // ЭВТ в обучении и моделировании: Сб.научн.трудов VII Всероссийской научно-методической конференции. Бирск: БирГСПА, 2009. С. 13-15.

7. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Решение обратной задачи механизма поликонденсации аспарагиновой кислоты // Проблемы информатики в образовании, управлении, экономике и технике: Сб. статей IX Международной научно-технической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2009. С. 264-267.

8. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Математическое моделирование процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Наука в школе и вузе: Сб. трудов мат. науч. конференции аспирантов и студентов. Бирск: БирГСПА, 2010. С.18-20.

9. Бадртдинова Ф.Т., Спивак С.И. Нахождение энергий активаций для процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Образование и наука – производству: Сб. трудов Международной научно-технической и образовательной конференции. Наб. Челны, 2010. С. 159 -161.

10. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Анализ кинетических параметров процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Математи-

ческие методы и информационные технологии в экономике, социологии и образовании: Сб. статей XXV Международной научно-технической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2010. С. 127-130.

11. Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Нахождение глобального минимума решения обратной задачи химической кинетики // Наука в школе и вузе: Сб.статей. Бирск: БирГСПА, 2011. С. 19-22.

12. Бадртдинова Ф.Т., Спивак С.И., Бигаева Л.А. Анализ поведения промежуточного продукта процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты по константам скоростей // Материалы и технологии XXI века: Сб. статей IX Международной научно-технической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2011. С. 111-114.

13. Бадртдинова Ф.Т.,Спивак С.И., Бигаева Л.А. Множественность решения обратной задачи процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Математическое и программное обеспечение систем в промышленной и социальной сферах: Междунар. сб. науч. трудов. Магнитогорск: Магнитогорск. гос. техн. ун-т им.Г.И. Носова, 2011. Ч.I. С. 226.

14. Бадртдинова Ф.Т. Поведение реагентов процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Тезисы докладов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. С. 139.

Соискатель Бадртдинова Ф.Т.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. доц.Латыпову И.И. и к.ф.-м.н. доц. Бигаевой Л.А. за помощь в работе и обсуждении результатов.

Подписано в печать 27.10.2011 г.
Гарнитура “Times”. Печать на ризографе с оригинала.
Формат 60x84 1/16. Усл.-печ.л. 1,3. Уч.-изд.л. 3,42.
Бумага писчая. Тираж 120 экз. Заказ № 78

452453, Республика Башкортостан,
г. Бирск, ул.Интернациональная, 10.
Бирская государственная социально-педагогическая академия
Отдел множительной техники БирГСПА