

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

На правах рукописи



ИСМАГИЛОВ РУСТЕМ ТАЛЬГАТОВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕЙСТВИЯ ТИТАНОВОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ПОДГОТОВЛЕННОЙ
В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ, В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Казань-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА.....	12
1.1 Механизм действия каталитических систем Циглера-Натта в ионно-координационной (со)полимеризации	13
1.2 Катализаторы и сокатализаторы, применяющиеся в составе каталитических систем Циглера-Натта.....	19
1.3 Активные центры каталитических систем Циглера-Натта.....	23
1.4 Влияние строения диена на его реакционную способность в ионно-координационной (со)полимеризации.....	28
1.5 Методы исследования кинетики ионно-координационной (со)полимеризации и молекулярных характеристик образующихся (со)полимеров.....	30
1.6 Свойства и область применения продуктов ионно-координационной (со)полимеризации диенов – полибутадиена, полиизопрена и сополимера бутадиена и изопрена.....	32
1.7 Влияние механических воздействий на кинетику ионно-координационной (со)полимеризации диенов и молекулярные характеристики образующихся (со)полимеров.....	35
1.8 Экспериментальные кинетические закономерности сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в условиях преднамеренной турбулизации реакционной смеси на этапе ее образования.....	40
1.9 Гидродинамическая модель диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$	43
ГЛАВА 2 КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОСТАВЕ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ.....	57
2.1 Расчет концентрации активных центров каталитической системы	

TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	58
2.2 Построение кинетической модели формирования активных центров каталитической системы TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	64
2.3 Установление области значений кинетических параметров процесса формирования активных центров на основе формы зависимости концентрации активных центров от состава реакционной смеси.....	69
2.4 Установление точных количественных значений кинетических параметров процесса формирования активных центров.....	78
ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	89
3.1 Вывод уравнений кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	89
3.2 Решение обратной кинетической задачи для сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	105
3.3 Оценка адекватности кинетической модели и точности установления ее параметров.....	131
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ , КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРА.....	138
4.1 Количественное описание связи между условиями турбулизации реакционной смеси, активностью каталитической системы TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ , кинетикой сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовыми характеристиками сополимера.....	139
4.2 Влияние условий турбулизации реакционной смеси на активность каталитической системы TiCl ₄ + Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ , скорость сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Значительную часть промышленно востребованных каучуков составляют стереорегулярные полидиены – синтетические дивиниловый (бутадиеновый), изопреновый и дивинил-изопреновый каучуки (СКД, СКИ и СКДИ соответственно). Кинетика их синтеза, строение и свойства, зависят от типа применяемой для синтеза каталитической системы Циглера-Натта, ее активности и кинетической неоднородности¹, которые, в свою очередь, зависят от размеров частиц каталитической системы (если она является гетерогенной). Ю.Б. Монаковым, К.С. Минскером, В.П. Захаровым и В.З. Мингалеевым с соавторами экспериментально продемонстрировано, что подготовка каталитических систем Циглера-Натта в турбулентных потоках (внутри трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции) приводит к диспергированию частиц этих каталитических систем под воздействием турбулентности реакционной смеси. При этом активные центры, локализованные внутри частиц, оказываются на их поверхности, что приводит к росту активности каталитических систем и изменению количества типов их активных центров.

Теория жидкофазных процессов, протекающих в трубчатых турбулентных аппаратах, построена Ал.Ал. Берлиным. В Казанском национальном исследовательском технологическом университете исследования каталитической полимеризации, протекающей в данных аппаратах, инициированы Р.Я. Дебердеевым. Н.В. Улитиным и К.А. Терещенко с использованием гидродинамической модели описано диспергирование частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате и

¹ Кинетическая активность активных центров вычисляется как произведение константы скорости роста цепи на активных центрах и концентрации активных центров. Активные центры различных типов имеют различное строение и, как следствие, различное отношение скорости роста цепи на них к скорости ограничения роста цепи на них. Это свойство называется кинетической неоднородностью каталитической системы. Каталитические системы, имеющие два и более типов активных центров, называются полицентровыми.

происходящее при этом изменение концентрации активных центров каталитической системы в синтезе СКД (гомополимеризации бутадиена). Однако наиболее всеобъемлющее теоретическое описание воздействия турбулентности на каталитическую систему $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ может быть построено, если рассматривать более общий объект исследования – синтез СКДИ (сополимеризацию бутадиена и изопрена)². Построение такого всеобъемлющего теоретического описания является актуальной научной задачей, так как в дальнейшем оно может применяться для решения прикладных задач интенсификации процессов синтеза полидиенов с применением трубчатых турбулентных аппаратов. Таким образом, объектом исследования стала сополимеризация бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках за счет пропуска реакции смеси на этапе ее формирования через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Выбор объекта исследования объясняется тем, что каталитическая система $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ применяется в промышленности для синтеза стереорегулярных полидиенов и закономерности диспергирования ее частиц уже теоретически описаны.

Цель работы – кинетический анализ действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена.

Для достижения цели в диссертации решены следующие **задачи**.

1. Кинетический анализ закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси.

2. Построение кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$.

3. Анализ влияния условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$,

² Эпитет «общий» означает, что сополимеризация бутадиена и изопрена эквивалентна гомополимеризации бутадиена или изопрена в частных случаях (при нулевой начальной концентрации изопрена или бутадиена соответственно).

кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера на основе гидродинамических и кинетических расчетов.

Научная новизна

I (пп. 2 и 6 паспорта специальности 1.4.14.). На примере кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена показано, что форма зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации (характеризуемого мольной долей одного из мономеров в мономерной смеси) связана с механизмом формирования их активных центров следующим образом:

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вверх, то она описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме (активный центр образуется напрямую в результате взаимодействия центра адсорбции с молекулой мономера);

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вниз, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме, но описывается кинетической моделью, основанной на двухстадийном механизме (первая стадия – физическая адсорбция молекул мономеров на поверхности частиц каталитической системы, вторая стадия – образование химической связи между молекулой мономера и поверхностью частиц каталитической системы);

- если эта зависимость немонотонная, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном или двухстадийном механизмах.

II (пп. 2 и 6 паспорта специальности 1.4.14.). На примере построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ предложен метод решения задачи поиска значений констант скоростей реакций (обратной кинетической задачи) для

процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, упрощающий общее решение обратной кинетической задачи за счет его декомпозиции на 4 последовательных этапа:

- этап I – поиск значений констант скоростей реакций роста цепи на основе экспериментальных значений угла наклона временных зависимостей среднечисленной молекулярной массы сополимера в начальный момент времени сополимеризации;

- этап II – поиск констант скоростей реакций перехода активных центров различных типов друг в друга на основе экспериментальных временных зависимостей относительных активностей активных центров различных типов;

- этап III – поиск констант скоростей реакций деактивации активных центров на основе экспериментальных предельных значений выхода сополимера;

- этап IV – поиск констант скоростей реакций передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора на основе экспериментальных предельных значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера.

III (пп. 3 и 4 паспорта специальности 1.4.14.). Установлено, что активность каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена коррелирует со средней или максимальной кинетической энергией турбулентности на этапе формирования реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции и не коррелирует с временем пребывания реакционной смеси в нем, то есть для достижения в сополимеризации бутадиена и изопрена наибольшего роста активности каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ за счет воздействия на нее турбулентности реакционной смеси необходимо увеличивать интенсивность турбулентности, а не время ее воздействия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации: 1. развивают представления о процессах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта, используемых в процессах сополимеризации; 2. развивают представления о

сополимеризации бутадиена и изопрена в условиях физического воздействия турбулентности реакционной смеси на частицы каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ (на этапе формирования реакционной смеси); 3. формируют теоретический фундамент для оптимизации конструкции и режима работы трубчатого турбулентного аппарата, применяющегося на стадии формирования реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена с целью увеличения скорости данного процесса и управления молекулярно-массовыми характеристиками получаемого сополимера.

Методология и методы исследования

Анализ воздействия турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера выполнен с использованием гидродинамической модели диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Расчет с использованием гидродинамической модели включал в себя численное решение уравнений сохранения массы, импульса и энергии реакционной смеси, уравнений $K-\epsilon$ модели турбулентности, а также уравнений популяционного баланса частиц каталитической системы. Данный расчет проводили в модуле Fluent платформы ANSYS Workbench 17.1.

Прогноз закономерностей формирования активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и закономерностей сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии этой каталитической системы осуществляли с использованием двух соответствующих кинетических моделей, записанных по закону действующих масс. Для записи уравнений кинетической модели сополимеризации использовали метод производящих функций. Значения констант скоростей реакций кинетических моделей определяли в результате решения обратной кинетической задачи. Для обеих моделей решение обратной кинетической задачи осуществляли полуаналитическим методом. В рамках этого метода сначала установили уравнения, являющиеся аналитическим решением дифференциальных уравнений кинетической модели. Затем параметры

аналитических уравнений определили в результате минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0. В случае кинетической модели формирования активных центров для этого использовали экспериментальную зависимость начальной скорости сополимеризации от состава реакционной смеси. В случае кинетической модели сополимеризации для этого использовали экспериментальные временные зависимости выхода, среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы сополимера, а также временные зависимости концентраций активных центров различных типов.

Положения, выносимые на защиту

1. Интерпретация связи формы зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации (характеризуемого мольной долей одного из мономеров в мономерной смеси) с механизмом формирования их активных центров, проведенная в результате кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена.

2. Метод решения обратной кинетической задачи для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, основанный на декомпозиции этого решения на 4 этапа и использованный для построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, а также результаты расчетов с использованием этой кинетической модели.

3. Закономерности влияния турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, кинетику этой сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики сополимера.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с экспериментальными данными, применением апробированных методов и программных пакетов кинетического и гидродинамического моделирования, а также согласованием результатов данного исследования с результатами более раннего исследования простого объекта – гомополимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$.

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. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2 в части «Изучение ... кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; п. 3 в части «усовершенствование существующих катализаторов для ... ускорения известных реакций»; п. 4 в части «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий»; п. 6 в части «математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов (Казань, 2024), XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова (Екатеринбург, 2025), XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени

выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2025).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 6 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 183 страницах, содержит 35 рисунков и 14 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 133 наименования.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА

В главе 1 рассмотрено современное состояние исследований в области ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта. Рассмотрены следующие вопросы:

1. механизм действия каталитических систем Циглера-Натта в ионно-координационной (со)полимеризации;
2. катализаторы и сокатализаторы, применяющиеся в составе каталитических систем Циглера-Натта;
3. механизм формирования и строение активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта;
4. полицентровость каталитических систем Циглера-Натта, методы определения строения и количества типов их активных центров;
5. влияние строения диена на его реакционную способность в ионно-координационной (со)полимеризации;
6. методы исследования кинетики ионно-координационной (со)полимеризации диенов и молекулярных характеристик образующихся (со)полимеров;
7. свойства и область применения продуктов ионно-координационной (со)полимеризации диенов – СКД, СКИ и СКДИ.
8. влияние механических воздействий на кинетику ионно-координационной (со)полимеризации диенов и молекулярные характеристики образующихся (со)полимеров.

В заключении главы 1 на основании представленной в ней информации сформулированы актуальность, степень разработанности темы, цель и задачи диссертационного исследования.

1.1 Механизм действия каталитических систем Циглера-Натта в ионно-координационной (со)полимеризации

Стереорегулярные полидиены, такие как полиизопрен (синтетический каучук изопреновый, СКИ), полибутадиен (синтетический каучук дивиниловый, СКД) и сополимер бутадиена и изопрена (синтетический каучук дивинил-изопреновый, СКДИ), получают в промышленности ионно-координационной (со)полимеризацией в присутствии каталитических систем Циглера-Натта, ключевым компонентом которых являются катализаторы – комплексы переходных и редкоземельных металлов, а также лития [1,2]. Отличительной чертой ионно-координационной (со)полимеризации является особый механизм роста цепи, благодаря которому молекула мономера встраивается в (со)полимерную цепь в определенной конфигурации. Для ионно-координационной (со)полимеризации олефинов механизм такого роста цепи сформулирован П. Косси и Е.Д. Арлманом [3]. В случае гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта рост цепи протекает на каталитически активных участках поверхности частиц каталитических систем, называемых активными центрами [4]. Активные центры каталитических систем Циглера-Натта формируются из молекул катализатора за счет их активации молекулами сокатализатора – органическими соединениями непереходных металлов I-III групп, чаще всего алюминия [5]. Механизм П. Косси и Е.Д. Арлмана включает в себя стадию координации молекулы олефина по атому металла активного центра и стадию миграционной вставки молекулы олефина в (со)полимерную цепь [3] (рис. 1.1).

Для ионно-координационной (со)полимеризации диенов механизм роста цепи сформулирован Л. Порри [6]. Согласно этому механизму, рост (со)полимерной цепи (как и в (со)полимеризации олефинов) происходит за счет вставки молекулы диена в связь между атомом углерода растущей (со)полимерной цепи и атомом металла активного центра (далее называемой просто металл-углеродной связью или металл-углеродной σ -связью) [6].

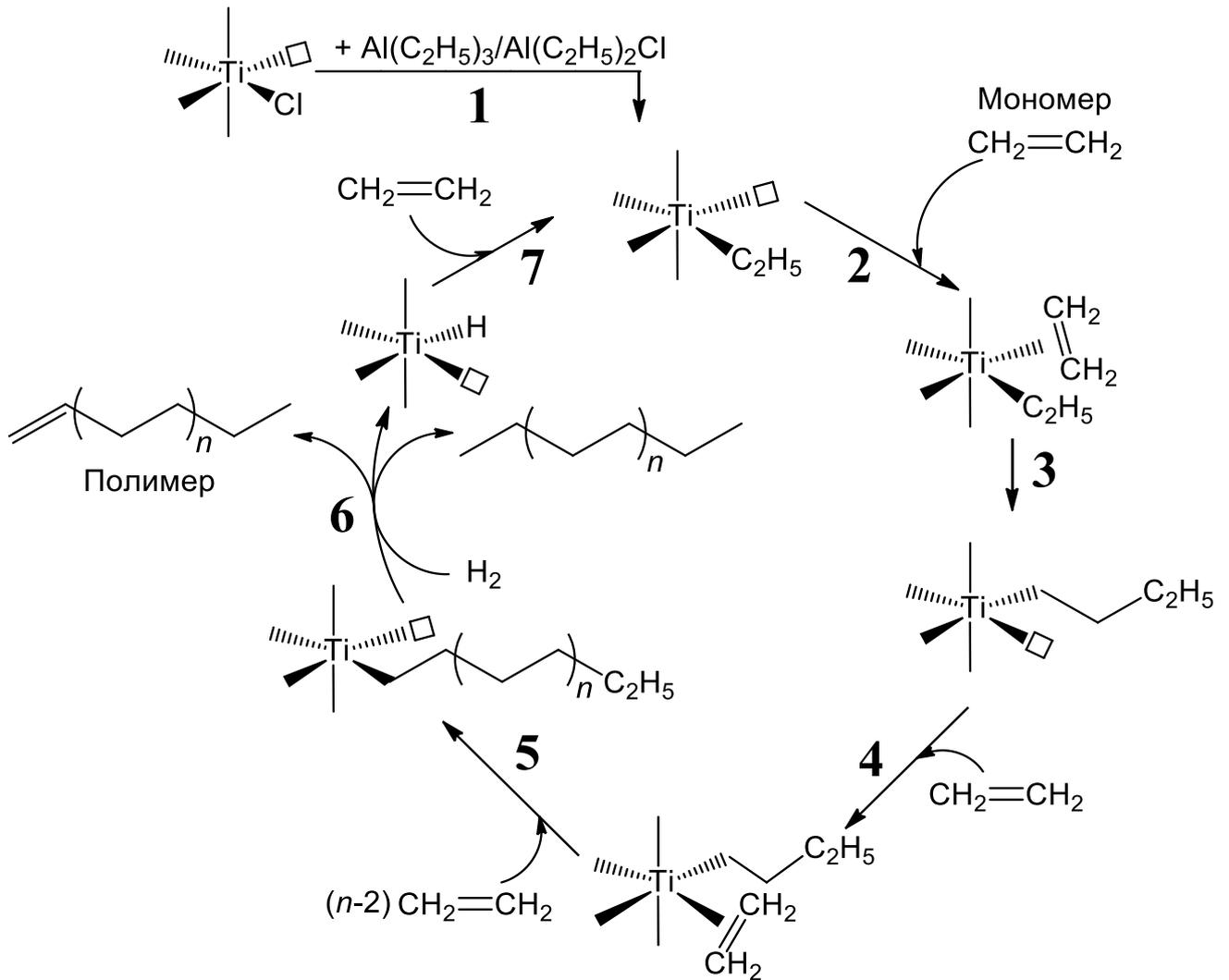


Рис. 1.1. Механизм роста цепи в ионно-координационной (со)полимеризации олефинов (механизм Косси-Арлмана) в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [3]: 1 – алкилирование (приготовление каталитической системы, формирование активных центров); 2 – образование π -комплекса активного центра с молекулой мономера; 3 – трансформация π -комплекса в σ -комплекс; 4,5 – миграционная вставка молекулы мономера в растущую (со)полимерную цепь; 6 – высвобождение неактивной (со)полимерной цепи из активного центра в результате β -элиминирования или передачи цепи на водород с образованием гидридной формы активного центра; 7 – присоединение молекулы мономера к гидридной форме активного центра с образованием исходной формы активного центра

Рост (со)полимерной цепи в ионно-координационной (со)полимеризации диенов согласно механизму Л. Порри включает в себя следующие стадии [6].

1. Координация молекулы диена по атому металла активного центра.

2. Разрыв металл-углеродной связи и образование связи между скоординированной молекулой диена и концевым звеном растущей цепи (которое превращается в предконцевое звено растущей цепи). Скоординированная молекула диена при этом формирует η^3 -аллильную координационную π -связь с атомом металла и становится новым концевым звеном растущей цепи (рис. 1.2). Новое концевое звено растущей цепи и атом металла являются хиральной металл-бутенильной группой, которая может существовать в анти- и син- конфигурациях (рис. 1.2). Здесь используется название металл-бутенильная группа, так как это наиболее простой вариант, образующийся в полимеризации наиболее простого сопряженного диена – бутадиена, в случае (со)полимеризации замещенных диенов строение этой группы является более сложным.

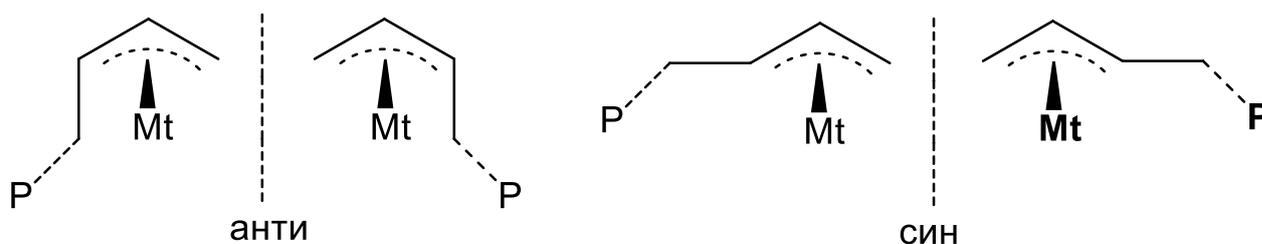


Рис. 1.2. Изомерия строения концевого звена растущей цепи в ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта: Mt – атом металла активного центра; P – полимерная цепь [6]

Анти-конфигурация образуется через *цис*- η^4 -координацию молекулы бутадиена по атому металла активного центра. Син-конфигурация образуется через *транс*- η^2 - или *транс*- η^4 -координацию молекулы бутадиена по атому металла активного центра. И в анти-, и в син- конфигурациях металл-бутенильная группа имеет два реакционноспособных атома углерода – C1 и C3 (рис. 1.3).

3. Превращение η^3 -аллильной координационной π -связи металл-бутенильной группы в металл-углеродную σ -связь. В образовании σ -связи участвуют атомы углерода C1 или C3 (рис. 1.3). Если σ -связь формируется между металлом и атомом углерода C1, то из металл-бутенильной группы, находящейся в анти-конфигурации, образуется *цис*-1,4-бутадиеновое звено растущей цепи (рис.

1.3), а из металл-бутенильной группы, находящейся в син-конфигурации, образуется транс-1,4-бутадиеновое звено растущей цепи (рис. 1.3). Если σ -связь формируется между металлом и атомом углерода C3, то из металл-бутенильной группы независимо от ее конфигурации образуется 1,2-бутадиеновое звено растущей цепи (рис. 1.3).

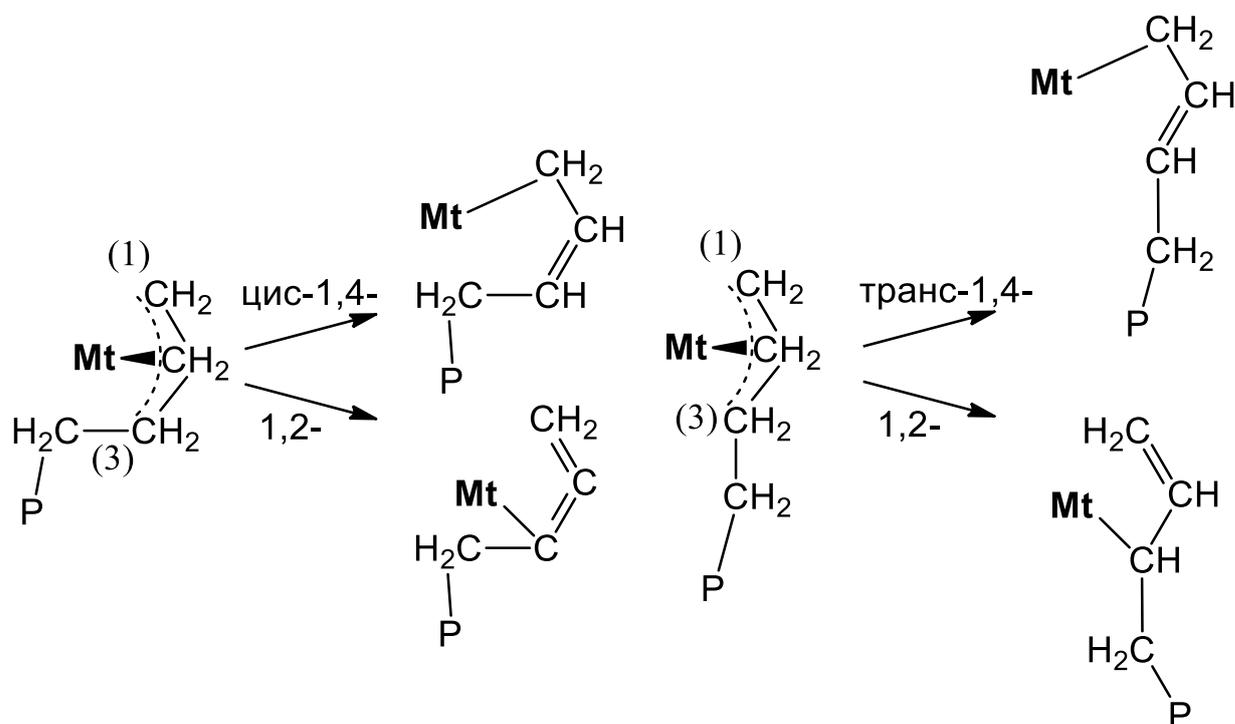


Рис. 1.3. Механизм образования 1,4- и 1,2-звеньев в ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта [6]

Звенья полидиенов формируют изо- и синдиотактические последовательности, если в основной цепи синтезируемых полидиенов содержатся хиральные атомы углерода [6]. Например, такие атомы не содержатся в цис-1,4-полибутадиене (рис. 1.4), цис-1,4-полиизопрене (рис. 1.4), транс-1,4-полибутадиене (рис. 1.4) и транс-1,4-полиизопрене (рис. 1.4), но содержатся в цис-1,4-поли(1,3-пентадиене) (рис. 1.5), 1,2-полибутадиене (рис. 1.4) и 1,2-полиизопрене (рис. 1.4)

Тип последовательности звеньев определяется ориентацией скоординированной молекулы диена относительно концевой звена растущей цепи (рис. 1.6) [6]. Возможно два варианта такой ориентации: экзо-эндо или экзо-

экзо (рис. 1.6) [6]. Рассмотрим влияние ориентации скоординированной молекулы диена на примере концевой звена растущей цепи, находящегося в анти-конфигурации [6]. В ориентации экзо-эндо, если σ -связь формируется между атомом металла и атомом углерода C1, то из металл-бутенильной группы образуется цис-1,4-синдиотактическое звено, если σ -связь формируется между атомом металла и атомом углерода C3, то из металл-бутенильной группы образуется 1,2-изотактическое звено (рис. 1.6). В ориентации экзо-экзо, если σ -связь формируется между атомом металла и атомом углерода C1, то из металл-бутенильной группы образуется цис-1,4-изотактическое звено, если σ -связь формируется между атомом металла и атомом углерода C3, то из металл-бутенильной группы образуется 1,2-синдиотактическое звено (рис. 1.6).

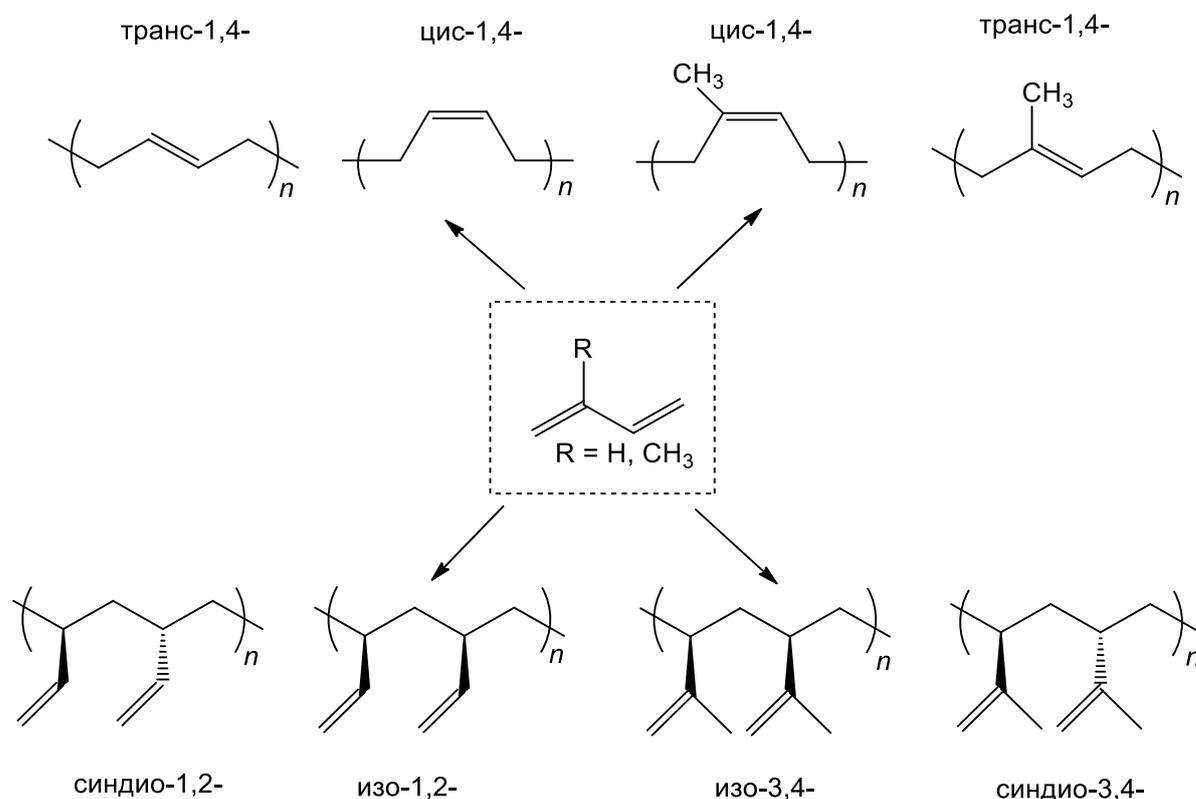


Рис. 1.4. Изомерия звеньев и последовательности звеньев цепей полибутадиена и полиизопрена [6]

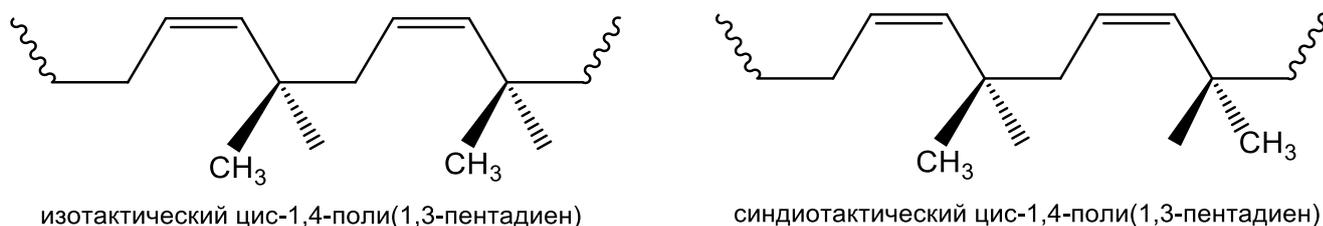


Рис. 1.5. Изомерия последовательности звеньев цепи цис-1,4-поли(1,3-пентадиена) [6]

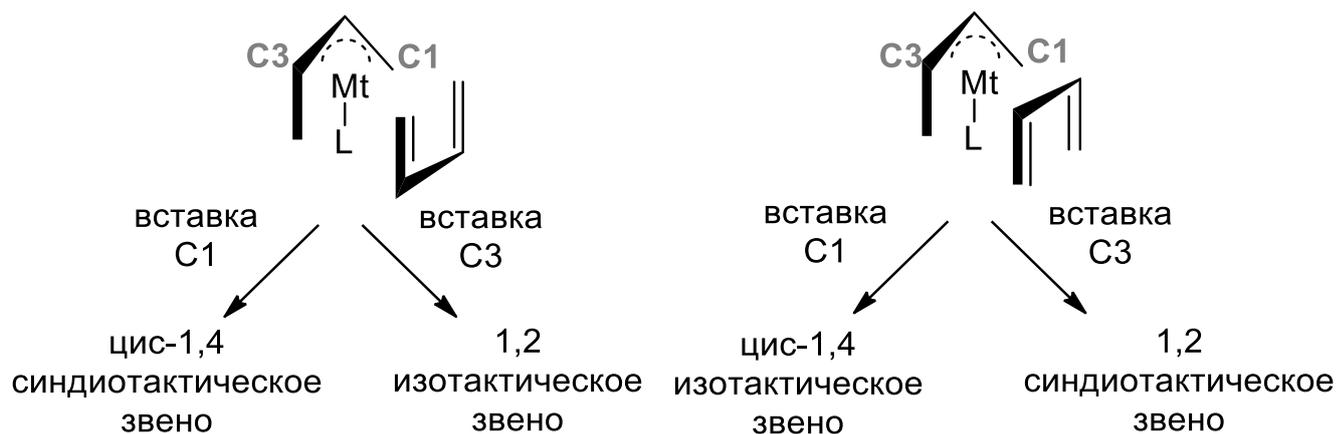


Рис. 1.6. Варианты координации молекулы диена по атому металла активного центра относительно концевых звеньев растущей цепи, находящегося в анти-конфигурации (на рисунке заместители диена и концевых диеновых звеньев растущей цепи не показаны) [6]

Изомерия мономерных звеньев и изомерия последовательности мономерных звеньев цепей (далее называемые конфигурацией мономерных звеньев), полученных ионно-координационной (со)полимеризацией, определяется сочетанием следующих двух факторов [6].

1. Структурой активного центра (лигандным окружением металла и его способностью направлять координацию мономера).
2. Строением мономера (наличием или отсутствием заместителей, способных создавать хиральные центры).

От конфигурации мономерных звеньев зависят физические свойства (со)полимеров [6]. Например, цис-1,4-полибутадиен является аморфным полимером с температурой стеклования -100°C , а синдио-1,2-полибутадиен является кристаллическим полимером с температурой плавления $80-140^{\circ}\text{C}$ [6]. Так как конфигурация мономерных звеньев зависит от условий ионно-координационной (со)полимеризации (в том числе от строения катализаторов и молекул мономеров), то через целенаправленный подбор условий ионно-координационной (со)полимеризации можно управлять стереорегулярностью (со)полимеров и, следовательно, их свойствами [6].

1.2 Катализаторы и сокатализаторы, применяющиеся в составе каталитических систем Циглера-Натта

Первыми для ионно-координационной (со)полимеризации диенов стали применяться титановые каталитические системы [4, 7]. Эти системы, которые в общем виде можно записать как $TiCl_4 + AlR_3$ (где R – алкил, атом галогена или водорода), до сих пор играют значимую роль в (со)полимеризации диенов [6]. В то же время качественный состав и строение каталитических систем Циглера-Натта, определяющих качественный состав и строение активных центров, может быть очень вариативным. Согласно монографии [8], каталитические системы Циглера-Натта по хронологии их возникновения делятся на 4 поколения (табл. 1.1).

Однако в настоящее время существует большое количество каталитических систем Циглера-Натта, выходящих за рамки этой хронологической классификации, например, каталитические системы на основе лантаноидов [19-22] или близких к ним по свойствам редкоземельных металлов [23, 24], например, иттрия [25, 26], каталитические системы на основе железа [21, 27-29], никеля [30], кобальта [21, 30-34], лития [35], рутения [36], меди [37], марганца [38].

Важным параметром качественного состава каталитических систем Циглера-Натта является лигандное окружение атома металла катализатора. Оно определяет конфигурацию мономерных звеньев получаемого (со)полимера [6]. В некоторых случаях лиганды катализатора можно менять прямо в процессе (со)полимеризации, что отражается на структуре получаемого (со)полимера [6]. Например, если прямо в процессе ионно-координационной полимеризации бутадиена в присутствии кобальтовой каталитической системы, содержащей по меньшей мере один фосфиновый лиганд (затрудненный алифатический фосфин или бидентатный фосфин), в реакционную смесь добавить монодентатный ароматический фосфин, то стереорегулярность синтезируемого полибутадиена поменяется с цис-1,4- на синдио-1,2- [6]. Это открывает возможность для получения сополимеров с чередующимися блоками звеньев одинаковой

стереорегулярности [6]. Рост стереорегулирующей способности активных центров каталитических систем Циглера-Натта может также наблюдаться при увеличении времени (со)полимеризации (из-за перехода активных центров одного типа в активные центры другого типа) [16] и при введении в реакционную смесь доноров электронов (оснований Льюиса) [1, 16].

Таблица 1.1

Хронология возникновения новых каталитических систем Циглера-Натта

Поколение	История возникновения	Качественный состав	Особенности	Источник
I	открыты Циглером и Натта в 1954 г.	катализаторы – комплексы переходных металлов $TiCl_4$, $TiCl_3$, $VOCl_3$, VCl_4 , VCl_3 и др.; сокатализаторы – металлоорганические соединения непереходных металлов $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, ZnR_2 , MgR_2 , LiR и др.	недостатки: низкая производительность, низкая стереоспецифичность, полицентровость; как следствие необходимость отделять деактивированный катализатор и атактический полимер	[8]
II	1960-1965 гг.	каталитические системы Циглера-Натта первого поколения, гетерогенизированные на полимерных и минеральных носителях	достоинство: на порядок более высокая производительность, чем у поколения I	[8]
III	конец 1960-х гг.	титановые каталитические системы Циглера-Натта, гетерогенизированные на $MgCl_2$ в качестве носителя ³	достоинство: на три порядка более высокая производительность, чем у поколения I	[8-16]
IV	1975-1979 гг.	катализаторы – металлоцены переходных металлов III-VIII групп, сокатализаторы – алюминийорганические соединения, чаще всего метилалюмоксан или другие алкилалюмоксаны	достоинство: сверхвысокая производительность и моноцентровость (в большинстве случаев)	[8, 17, 18]

³ При приготовлении данных каталитических систем сначала $TiCl_4$ наносится на поверхность кристаллического $MgCl_2$, а затем получившийся катализатор $TiCl_4/MgCl_2$ взаимодействует с сокатализатором.

В общем случае различные каталитические системы Циглера-Натта демонстрируют различную хемоселективность (избирательность в отношении скорости координации и встройки в (со)полимерную цепь молекул 1,2-, 1,4-, 3,4- или других диенов) и различную стереоселективность (избирательность в отношении скорости образования транс-1,4-, цис-1,4-, изо-1,2-, синдио-1,2- или других конфигураций мономерных звеньев) [39, 40]. Добавление или изменение заместителей основной цепи диена, как правило, не влияет на стереорегулирующую способность каталитических систем Циглера-Натта в полимеризации этого диена [41]. Единственным исключением, по мнению авторов работы [41], является бис(алкил)комплекс иттрия с флуоренильным лигандом, функционализированным пиридилметиленовой группой, в присутствии которого получается полиизопрен, обогащенный 3,4-звеньями, и полибутадиен, обогащенный цис-1,4-звеньями.

Сокатализаторами в составе каталитических систем Циглера-Натта выступают органические соединения непереходных металлов I-III групп, чаще всего алюминия (например, хлорид диэтилалюминия, триэтилалюминий и др.) [5, 42]. Молекулы сокатализаторов участвуют в реакциях восстановления и алкилирования атома металла катализатора, что приводит к формированию связи между атомом металла катализатора и атомом углерода сокатализатора [42]. При протекании реакции роста цепи по этой связи осуществляется миграционная вставка молекулы мономера в (со)полимерную цепь. В случае нанесенных каталитических систем Циглера-Натта (например, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [16]) молекулы сокатализаторов адсорбируются на поверхности частиц нанесенных каталитических систем, увеличивая стерические затруднения вблизи активных центров, что дополнительно способствует росту их стереоселективности [42]. Увеличение размера алкильных групп сокатализатора усиливает эти стерические затруднения [5] и снижает скорости реакций восстановления и алкилирования атома металла катализатора, что приводит к снижению концентрации активных центров [42], а также снижению среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс и коэффициента

полидисперсности⁴ (со)полимера [43]. Молекулы сокатализатора выступают агентами передачи цепи, поэтому с увеличением концентрации сокатализатора, молекулярная масса получаемого (со)полимера снижается [43]. Строение молекулы сокатализатора также влияет на относительную реакционную способность мономеров (и, следовательно, на состав получаемых сополимеров [43]), а также на скорость деактивации каталитической системы [44]. Так, например, установлено, что при использовании триизобутилалюминия в качестве сокатализатора каталитической системы на основе $TiCl_4/MgCl_2$ скорость полимеризации этилена заметно снижалась со временем, в то время как при использовании в качестве сокатализатора триэтилалюминия скорость полимеризации держалась постоянной долгое время [44]. Это различие объяснили меньшим объемом молекулы триэтилалюминия по сравнению с молекулой триизобутилалюминия, что облегчает ее диффузию к активным центрам каталитической системы [44].

Комбинация сокатализатора с донорами электронов (основаниями Льюиса) существенно изменяет как скорость возникновения центров, так и их каталитическую активность и свойства получаемых (со)полимеров [45]. Однако активность каталитической системы – величина непостоянная. Уже после формирования активных центров их количество и типы продолжают эволюционировать. Вот примеры такой эволюции.

⁴ Среднечисленная M_n и среднемассовая M_w молекулярные массы и коэффициент полидисперсности PD (со)полимера – это характеристики молекулярно-массового распределения (со)полимера, рассчитываемые по уравнениям:

$$M_n = (\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M \cdot p(M)) / (\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} p(M)), M_w = (\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M^2 \cdot p(M)) / (\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M \cdot p(M)), PD = \frac{M_w}{M_n},$$

где $p(M)$ – численная доля полимерных цепей с молекулярной массой M в молекулярно-массовом распределении (со)полимера, M_{\min} и M_{\max} – минимальные и максимальные молекулярные массы цепей (со)полимера в его молекулярно-массовом распределении [Энциклопедия полимеров. В 3 т. Том 2. Л – Полинозные волокна / гл. ред. В.А. Кабанов. – Москва: Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.]

1. Под воздействием гидродинамических (турбулентные пульсации скорости реакционной смеси, которые вызывают значительные касательные напряжения в ней [46]) и химических факторов (рост полимерных цепей в порах частиц катализатора, который расклинивает эти частицы [47]) частицы каталитической системы диспергируются. Диспергирование частиц каталитической системы во время (со)полимеризации увеличивает площадь их активной поверхности [48, 49].

2. Изменение температуры и времени (со)полимеризации сдвигает равновесие между активными центрами различных типов [48].

3. Введение сомономеров ускоряет активацию, создавая дополнительные, более реакционноспособные центры [50].

4. Сложный механизм формирования активных центров. Например, описан двухступенчатый механизм формирования активных центров, согласно которому сначала возникает ограниченное количество активных центров, затем по мере диспергирования частиц каталитической системы и переупорядочивания их поверхности, появляются активные центры новых типов [50, 51].

1.3 Активные центры каталитических систем Циглера-Натта

Рассмотрим механизм формирования активных центров каталитических систем Циглера-Натта на примере каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. При взаимодействии TiCl_4 с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ происходит алкилирование титана с последующим его восстановлением до трехвалентного состояния [52] (рис. 1.7).

Из получившихся молекул TiCl_3 в результате их магнитного упорядочивания происходит формирование первичных игольчатых кристаллитов $\beta\text{-TiCl}_3$ с размерами до 100 нм [53]. Кристаллиты $\beta\text{-TiCl}_3$ агломерируют друг с другом, образуя агломераты размером до 10 мкм, состоящие из кристаллической фазы первичных кристаллитов и аморфной фазы между ними [53].

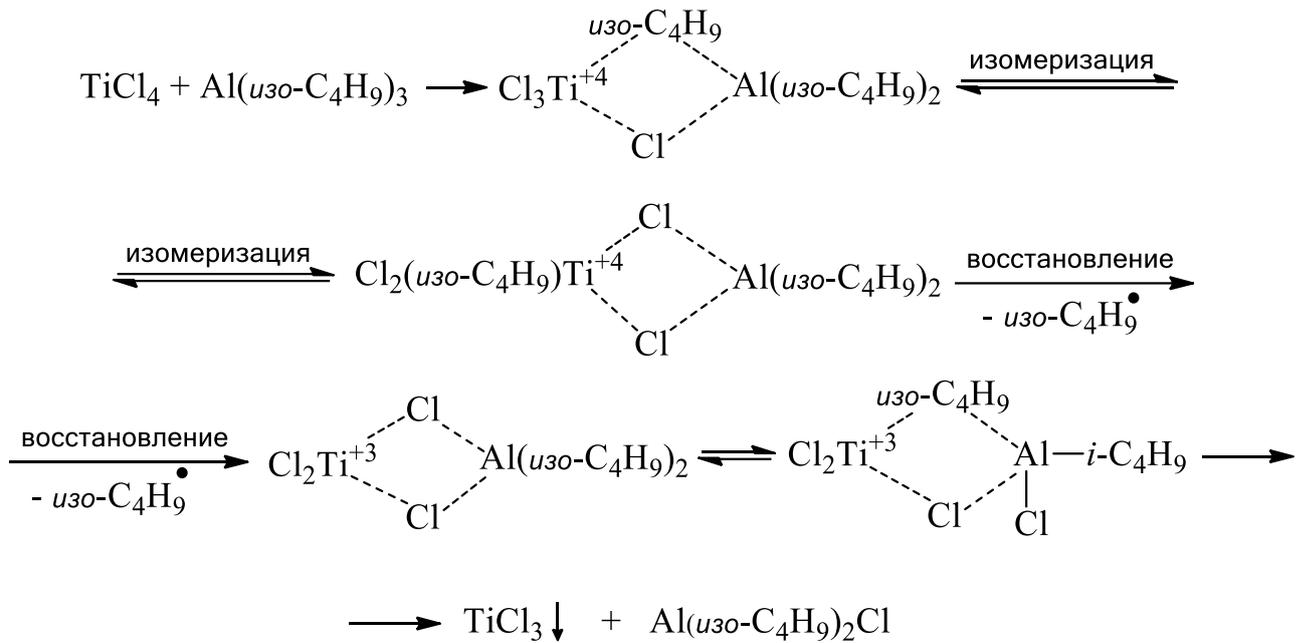


Рис. 1.7. Получение TiCl_3 из TiCl_4 в результате алкилирования последнего

Активные центры располагаются как на поверхности кристаллитов (рис. 1.8, структуры I, II, III – «поверхностные» активные центры), так и в аморфной фазе агломератов (рис. 1.8, структура V – «коллоидный» активный центр), и могут быть монометаллическими, то есть включать в себя один атом металла – атом Ti (рис. 1.8, структуры I, II), и биметаллическими, то есть включать в себя два атома металла – атомы Ti и Al (рис. 1.8, структура III). Биметаллические активные центры получаются в результате взаимодействия кристаллитов $\beta\text{-TiCl}_3$ с $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ (рис. 1.8). Обязательным условием структуры, называемой активным центром, является наличие в ней вакансии для координации молекулы мономера (на рис. 1.8 показана как \square). Поэтому структура IV на рис. 1.8 активным центром не является.

Наличие у каталитической системы активных центров различного типа (то есть разного строения) называется полицентровостью [54]. В случае гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта разнообразию строения активных центров способствует неоднородность поверхности частиц этих систем. Например, в работе [55] с использованием DFT-расчетов показано, что при формировании активных центров нанесенных каталитических систем на основе нанесенных

катализаторов $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ возможна адсорбция молекул TiCl_4 на поверхностях носителя MgCl_2 , расположенных в различных кристаллографических плоскостях. Активность и стереоселективность активных центров будет выше, если они образованы из молекул TiCl_4 , адсорбированных на поверхности MgCl_2 , которая расположена в кристаллографической плоскости (110), а не в кристаллографической плоскости (104) [55].

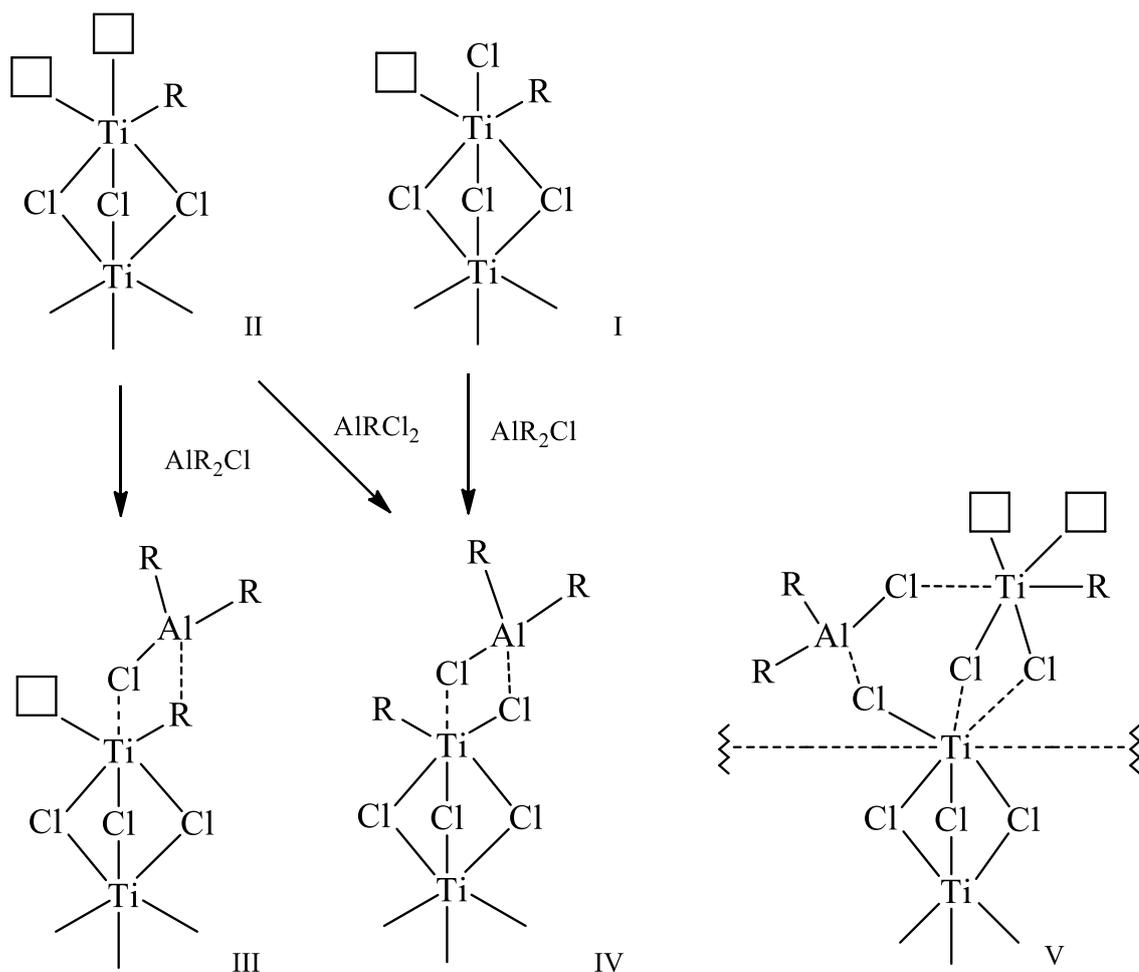


Рис. 1.8. Активные центры I-III, V и вариант неактивного комплекса IV, образующиеся в процессе приготовления каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$: I, II – «поверхностные» монометаллические активные центры; III – «поверхностный» биметаллический активный центр; IV – биметаллический неактивный комплекс; V – «коллоидный» активный центр

В работе [55] также показано, что на стереоселективность активных центров влияют взаимное расположение адсорбированных на поверхности MgCl_2 молекул TiCl_4 друг относительно друга. По взаимному расположению адсорбированных на

поверхности MgCl_2 молекул TiCl_4 в работе [55] выделили изолированные моноядерные активные центры (вблизи одной адсорбированной молекулы TiCl_4 нет других таких молекул), биядерные активные центры (адсорбированные молекулы Ti_2Cl_8) и кластеризованные моноядерные активные центры (скопление адсорбированных молекул TiCl_4) различного размера. Согласно DFT-расчету наибольшую прогнозируемую стереоселективность в полимеризации изопрена проявили изолированные моноядерные активные центры [55].

Хотя квантово-химические расчеты позволяют спрогнозировать существование активных центров нескольких типов, одновременное присутствие активных центров всех этих типов в каталитической системе Циглера-Натта не гарантировано. Реальное количество типов активных центров, присутствующих в каталитической системе Циглера-Натта, определяется условиями получения каталитической системы и условиями (со)полимеризации [46]. Узнать реальное количество типов активных центров каталитической системы Циглера-Натта можно, проанализировав молекулярно-массовое распределение (со)полимеров, получаемых в ионно-координационной (со)полимеризации в присутствии этих каталитических систем [56]. Этот анализ базируется на том, что различия в строении активных центров приводят к различиям в их реакционной способности и, как следствие, к различиям в молекулярной массе цепей (со)полимеров, производимых эти центрами [40]. Активные центры одного типа формируют фракции (со)полимера с узким молекулярно-массовым распределением (его форма описывается распределением Флори [57]), тогда как центры различного типа суммарно производят (со)полимер с широким молекулярно-массовым распределением [56]. При проведении этого анализа, называемого решением обратной задачи молекулярно-массового распределения (со)полимера, последнее раскладывается на несколько унимодальных распределений [40], количество которых равно количеству типов активных центров [56]. Например, в работе [56] в результате такого анализа установили, что в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ бутадиен и изопрен полимеризуются на активных центрах 4-х и 2-х типов соответственно, а количество типов активных центров в

сополимеризации бутадиена и изопрена варьируется от 2-х до 4-х в зависимости от состава реакционной смеси (характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси). Недостатком такого метода определения количества типов активных центров является то, что не удается установить их строение [56]. Строение активных центров может быть установлено с использованием спектроскопических методов (ЯМР-спектроскопии [6], инфракрасной спектроскопии [2, 16], рамановской спектроскопии [16], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [16]) и расчетов на основе теории функционала плотности [58, 45]. В общем случае на количество типов активных центров влияют такие факторы, как реагенты для синтеза каталитических систем и порядок их добавления, время, температура и метод синтеза каталитических систем [40].

Концентрации активных центров могут быть измерены экспериментально с использованием следующих методов:

- 1) рентгеновская абсорбционная спектроскопия [59-61];
- 2) инфракрасная спектроскопия [59, 60];
- 3) сканирующая просвечивающая электронная микроскопия [59, 60];
- 4) спектроскопия с молекулами зондами [60, 62, 63];
- 5) мессбауэровская спектроскопия [63, 64];
- 6) адсорбционные и десорбционные методы [63, 64];
- 7) сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с высокоугловой кольцевой визуализацией [65];
- 8) титрование каталитическими ядами [66].

Во время ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта на активных центрах протекают реакции роста, передачи и обрыва цепи [67, 68]. В результате роста (со)полимерной цепи вблизи активных центров формируются полимерные глобулы [68], которые переплетаются между собой за счет диффузии их аморфных сегментов, образуя нитевидные структуры [68]. В случайный момент своего роста (со)полимерная цепь может оторваться от активного центра и от поверхности частиц

каталитической системы [68]. Оторвавшиеся (со)полимерные цепи отдаляются от поверхности частиц каталитической системы за счет конвективного переноса и диффузии, что затрудняет установление связи между структурой активного центра и структурой (со)полимерной цепи, которая была синтезирована с его помощью [68]. За время (со)полимеризации каждый активный центр синтезирует большое количество (со)полимерных цепей. Например, в синтезе полипропилена каждый активный центр способен синтезировать порядка двадцати тысяч цепей полипропилена в час, каждая из которых содержит около 7.5×10^3 мономерных звеньев, что соответствует средней молекулярной массе $\approx 3 \times 10^5$ г/моль [68].

Эволюция активных центров, выражающаяся в исчезновении активных центров одного типа и возникновении активных центров другого типа в процессе (со)полимеризации, приводит к тому, что на разных этапах (со)полимеризации синтезируются (со)полимерные цепи с разной молекулярной массой и конфигурацией мономерных звеньев [69]. Кроме того, на разных этапах сополимеризации синтезируются сополимерные цепи с разной пропорцией между мольными долями звеньев различных сомономеров [50]. Например, активные центры каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, образующиеся на поздних стадиях сополимеризации этилена и пропилена из-за обнажения новых поверхностей частиц каталитической системы, имеют большее значение константы скорости роста цепи и синтезируют цепи статистического сополимера с пониженной кристалличностью, тогда как активные центры, находившиеся на изначальной поверхности частиц каталитической системы, продолжают синтезировать цепи блочного сополимера [50].

1.4 Влияние строения диена на его реакционную способность в ионно-координационной (со)полимеризации

Среди диенов лучше всего в ионно-координационную (со)полимеризацию вступают сопряженные диены (несопряженные диены хуже (со)полимеризуются,

так как склонны к образованию макроциклов) [6]. Наиболее промышленно значимые мономеры-диены, из которых получают крупнотоннажные каучуки – это бутадиен-1,3 (также называемый просто бутадиен или дивинил), 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен), 2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен), пентадиен-1,3 (пиперилен) [6]. Описано получение в лабораторных условиях (со)полимеров из 3-метил-1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 4-метил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 5-метил-1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 1,3-октадиена [6] и диенов природного происхождения – терпенов (мирцена, оцимена, фарнезена)⁵ [70]. Диены сополимеризуются с другими диенами [71-73] (в том числе функционализированными $(\text{RO})_3\text{Si}$ -, R_2N -, RSO_2 -, RSO_2NH - и $(\text{RO})_2\text{B}$ - группами, где R – алкильная или арильная группы [71]), а также олефинами [6].

Относительная реакционная способность диенов в их ионно-координационной сополимеризации существенно влияет на состав и молекулярную массу сополимера [74, 75]. Например, в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена бутадиен в основном более реакционноспособен, чем изопрен, его концентрация снижается быстрее концентрации изопрена в течение их сополимеризации, что может приводить к получению градиентного сополимера [76]. Соотношение скорости реакции непрекрестного прироста цепи (реакция роста цепи, в которой типы мономера и мономерного концевое звена растущей цепи совпадают) и реакции перекрестного роста цепи (реакция роста цепи, в которой типы мономера и мономерного концевое звена растущей цепи различаются) для бутадиена и изопрена зависит от структуры каталитической системы. Например, при сополимеризации в присутствии каталитической системы $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{ТНФФ} + \text{Al}(\text{OPhCH}_3)(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2$ (где ТНФФ – трис(нонилфенил)фосфат) бутадиен с

⁵ Терпены – класс углеводов с общей формулой $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ (n -меры изопрена); мирцен – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (изомеры: α -мирцен – 2-метил-6-метилен-1,7-октадиен; β -мирцен – 7-метил-3-метилен-1,6-октадиен), оцимен – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (изомеры: α -оцимен – 3,7-диметил-1,3,7-октатриен; β -оцимен – 3,7-диметил-1,3,6-октатриен), фарнезен – $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (изомеры: α -фарнезен – 3,7,11-триметил-1,3,6,10-додекатетраен; β -фарнезен – 7,11-диметил-3-метилен-1,6,10-додекатетраен)

большей вероятностью участвует в реакции непрекредстного роста цепи, тогда как изопрен склонен к реакции перекредстного роста цепи [2]. В отличие от этого, при сополимеризации в присутствии комплекса иттрия с несимметричным пинцерным лигандом изопрен с большей вероятностью участвует в реакции непрекредстного роста цепи, а бутадиен — в реакции перекредстного роста цепи [77]. В общем случае на реакционную способность диенов влияет строение их заместителей [78]. Например, в сополимеризации бутадиена и кислородсодержащих диенов скорость процесса заметно снижается [78]. В работе [78] установили, что кислородсодержащие диены не встраиваются в сополимерную цепь, что предположительно может быть связано с тем, что атомы кислорода напрямую взаимодействуют с атомами металла в составе активных центров [78], деактивируя последние.

1.5 Методы исследования кинетики ионно-координационной (со)полимеризации и молекулярных характеристик образующихся (со)полимеров

Одним из наиболее востребованных методов исследования процессов ионно-координационной (со)полимеризации диенов является проведение экспериментальных кинетических исследований, позволяющих глубоко анализировать механизмы и особенности протекания реакций [72]. Эти исследования включают в себя анализ временных зависимостей скоростей (со)полимеризации, концентраций активных центров различных типов и молекулярных характеристик (со)полимеров, образцы которых отбираются в течение (со)полимеризации [72]. Установлено, что типы и концентрации активных центров могут изменяться с течением времени (со)полимеризации, особенно на начальном этапе [72].

Конфигурации мономерных звеньев (со)полимеров и порядок их чередования определяются методами ЯМР ^1H [72, 74], ЯМР ^{13}C [78] и инфракрасной спектроскопии [76]. Это позволяет не только идентифицировать

состав мономерных звеньев сополимеров диенов, но и стереорегулярное строение этих звеньев. В частности, в ЯМР ^1H спектре пик при $\delta = 5.40$ ppm⁶ соответствует транс-1,4-бутадиеновому мономерному звену, а пик при $\delta = 5.10$ ppm соответствует транс-1,4-изопреновому звену [74]. Помимо этого, ЯМР спектроскопия позволяет устанавливать диадный состав (со)полимеров, на основе которого рассчитывается среднечисленная длина блоков звеньев определенного строения [79]. В работе [72] показали, что конфигурации мономерных звеньев (со)полимеров и порядок их чередования могут претерпевать эволюцию в течение (со)полимеризации.

Молекулярно-массовое распределение (со)полимеров определяется методом гель-проникающей хроматографии [72, 80]. (Со)полимеры диенов, как правило, имеют широкое молекулярно-массовое распределение [80], что является следствием полицентровости применяемых в их синтезе каталитических систем Циглера-Натта. В зависимости от механизма ионно-координационной (со)полимеризации и количества типов активных центров каталитической системы Циглера-Натта ширина молекулярно-массового распределения (со)полимеров может меняться. Например, сополимер бутадиена и изопрена, синтезированный в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по классическому механизму ионно-координационной сополимеризации, имеет среднемассовую молекулярную массу $88.2 \cdot 10^4$ - $94.7 \cdot 10^4$ и коэффициент полидисперсности 2.2-2.7 (в зависимости от времени синтеза) [79]. В то же время, сополимер бутадиена и изопрена, синтезированный в присутствии каталитической системы $\text{Nd}(\text{O}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7))_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ (где $\text{O}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)$ – изопропоксидная

⁶ δ (химический сдвиг в ЯМР) — это безразмерная величина, показывающая смещение резонансной частоты ЯМР-активного ядра в исследуемом образце относительно резонансной частоты эталонного вещества (обычно тетраметилсилана). Это смещение обусловлено экранированием внешнего магнитного поля электронами молекулы в месте расположения ядра. Единица измерения химического сдвига — ppm (миллионная доля), которая равна отношению разницы в резонансных частотах (образца и эталона) к основной частоте спектрометра, выраженному в миллионных долях.

группа ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) по механизму координационной сополимеризации с обратимой передачей цепи, имеет среднечисленную молекулярную массу примерно 10.0×10^3 и коэффициент полидисперсности 1.34-1.59 [76]. Такое малое значение коэффициента полидисперсности объясняется тем, что за счет протекания обратимой передачи цепи на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ эта сополимеризация по своему характеру близка к безобрывной сополимеризации [76].

Данные, полученные в результате экспериментальных кинетических исследований, могут быть теоретически интерпретированы с использованием кинетического моделирования [57]. Кинетическое моделирование процессов (со)полимеризации мономеров в присутствии каталитических систем Циглера-Натта базируется на учете полицентровой природы каталитической системы [67, 69]. Построение и верификация кинетических моделей опираются на экспериментальные данные о скорости (со)полимеризации и молекулярных массах, что позволяет определять индивидуальные значения констант скоростей реакций, а также концентрации активных центров [51, 57]. Использование кинетических моделей и численных методов решения их уравнений, таких как метод Монте-Карло, обеспечивает возможность воспроизведения динамики процесса, учета изменений в распределении активности между активными центрами различных типов и эволюции этого распределения во времени [51]. В то же время идет развитие статистических моделей, в рамках которых активность каталитических систем прогнозируется с использованием методов машинного обучения [81].

1.6 Свойства и область применения продуктов ионно-координационной (со)полимеризации диенов – полибутадиена, полиизопрена и сополимера бутадиена и изопрена

СКД и СКИ широко распространены в качестве сырья для получения резинотехнических изделий [82]. По сравнению друг с другом эти каучуки имеют как достоинства, так и недостатки. Резины из СКД, наполненные техническим

углеродом, превосходят другие резины по износостойкости, что объясняется пониженным коэффициентом трения этих резин и повышенным взаимодействием бутадиеновых каучуков с активными наполнителями, обуславливающими высокие динамические модули упругости резин [82]. В то же время СКД имеет неудовлетворительные технологические свойства: плохо вальцуется, шприцуется и каландруется, имеет большую усадку, пониженную когезионную прочность и клейкость [83]. Поэтому СКД применяется в основном в смеси с другим каучуком (СКИ или бутадиенстирольным каучуком) [83]. СКИ более эластичен, чем СКД, но менее износостоек [83]. Так, например, резины на основе смеси СКД и СКИ демонстрируют более высокое сопротивление разрастанию трещин, чем резины на основе каждого из каучуков в отдельности [83].

Альтернативой резин на основе смесей СКД и СКИ являются резины на основе сополимера бутадиена и изопрена (СКДИ). По стереорегулярности СКДИ бывает двух типов: транс-1,4-СКДИ [84, 85] и цис-1,4-СКДИ [86].

Транс-1,4-СКДИ обладает широким спектром достоинств по отношению к другим каучукам. Он обладает хорошим сопротивлением усталостному разрушению при изгибе и низким тепловыделением, что делает его хорошим материалом для применения в шинах, подвергающихся интенсивным динамическим нагрузкам [85, 87]. Транс-1,4-СКДИ менее подвержен процессу старения по различным механизмам (термоокислительному или термомеханическому) по сравнению с натуральным каучуком [88]. Достоинства СКДИ очень хорошо раскрываются при его применении в составе смесей с другими каучуками. Смеси транс-1,4-СКДИ с другими каучуками, такими как натуральный, бутадиеновый, хлоропреновый или стирол-бутадиеновый каучуки, хорошо сохраняют форму и выдерживают растяжение или деформацию до завершения вулканизации. Совулканизаты, полученные из этих смесей, также имеют высокие механические свойства: прочность на разрыв, твердость, модуль упругости, способность к эластической деформации, сопротивление истиранию и усталостному разрушению при изгибе, сопротивление раздиру [85, 87, 89]. Например, добавление мультислойного транс-1,4-СКДИ в смесь натурального и

бутадиенового каучуков может повысить сопротивление истиранию смеси на целых 30% по сравнению с исходной смесью [90]. В этом случае СКДИ выступает как компатибилизатор, улучшая совместимость между различными компонентами смеси [89, 90]. Это связано с наличием в СКДИ как изопреновых, так и бутадиеновых звеньев, что позволяет хорошо смешиваться с соответствующими компонентами смеси [90].

Цис-1,4-СКДИ имеет меньшую степень кристалличности, чем транс-1,4-СКДИ, и, следовательно, большую эластичность, чем транс-1,4-СКДИ, поэтому цис-1,4-СКДИ целесообразно применять для получения морозостойких вулканизатов, эксплуатирующихся при температурах до -70°C [86]. При этих температурах вулканизаты из цис-1,4-СКДИ обладают хорошей усталостной выносливостью и отличным сопротивлением разрастанию трещин и порезов [86]. Цис-1,4-СКДИ имеет 2 промышленные марки, разработанные «Научно-исследовательским институтом синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева» (г. Санкт-Петербург) – СКДИ-15 и СКДИ-24, содержащие 15% мол. и 24% мол. изопреновых звеньев соответственно [86].

Состав СКДИ (относительное содержание в нем бутадиеновых и изопреновых звеньев) подчиняется марковской статистической модели первого порядка [84]. Это говорит о том, что реакционная способность растущих цепей сополимера зависит только от строения их концевых звеньев [84]. Важными молекулярными характеристиками СКДИ являются его состав и среднечисленные длины блоков бутадиеновых и изопреновых звеньев [84], а также его среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы [85]. От этих характеристик зависят степень кристалличности СКДИ и температуры его перехода между физическими состояниями [84], а также перечисленные выше свойства его вулканизатов и совулканизатов [85]. Так, например, с увеличением молекулярной массы транс-1,4-СКДИ увеличивается прочность на разрыв, твердость, модуль упругости, способность к эластической деформации, сопротивление истиранию и усталостному разрушению при изгибе совулканизата транс-1,4-СКДИ с натуральным каучуком [85]. Сами же молекулярные

характеристики СКДИ зависят от температуры его синтеза и начальных концентраций бутадиена и изопрена [84]. При относительно низкой начальной концентрации бутадиена повышение температуры синтеза СКДИ приводит к снижению длины блоков бутадиеновых и изопреновых звеньев в цепях СКДИ, в результате чего получается сополимер с более равномерным распределением состава по длине цепи [84]. С увеличением начальной концентрации бутадиена длина блока бутадиеновых звеньев в цепях СКДИ возрастает, а длина блока изопреновых звеньев в цепях СКДИ снижается [84].

1.7 Влияние механических воздействий на кинетику ионно-координационной (со)полимеризации диенов и молекулярные характеристики образующихся (со)полимеров

Ионно-координационная (со)полимеризация диенов, как и любой другой процесс (со)полимеризации, подвержен влиянию внешних воздействий нехимической природы: механических воздействий, света, разности электрических потенциалов, магнетизма [91-93]. Среди перечисленных внешних факторов особый интерес представляют механические воздействия, так как они способны инициировать разрыв химических связей, образование новых радикалов и даже (со)полимеризацию в отсутствие специальных восприимчивых к этому воздействию реагентов. Механические воздействия делятся на две группы в зависимости от характера применяемых сил: сил сдвига или сил удара [93]. Примером действия постоянных сил сдвига на молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров является механическая пластификация, в ходе которой при перемешивании высоковязкого расплава (со)полимера происходит снижение его молекулярной массы [93]. Силы удара возникают в результате волновых эффектов (ультразвук) и импульсов [93].

Ионно-координационная (со)полимеризация диенов чувствительна к механическим воздействиям, что связано с гетерогенной природой большинства каталитических систем Циглера-Натта. Под механическими воздействиями

частицы каталитической системы могут диспергироваться, что приводит к изменению морфологии их поверхности и, как следствие, – к изменению количества типов и концентрации активных центров [46, 56], что приводит к изменению скорости (со)полимеризации диенов, молекулярных характеристик и свойств получаемых при этом (со)полимеров [46]. В работах [56, 94-98] описан метод влияния на закономерности (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта за счет диспергирования частиц каталитических систем под воздействием турбулентности реакционной смеси. Это воздействие возникало при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции на этапе формирования реакционной смеси [56, 94-98]. Этот метод позволяет увеличивать активность каталитических систем Циглера-Натта и целенаправленно влиять на молекулярные характеристики получаемых (со)полимеров – СКИ, СКД и СКДИ [95-98]. При этом данный метод позволяет управлять закономерностями синтезов СКИ, СКД и СКДИ в присутствии каталитических систем Циглера-Натта без изменения их химического состава и может быть реализован в существующих технологиях синтеза СКИ, СКД и СКДИ без существенного изменения и удорожания этих технологий.

Экспериментальному исследованию влияния турбулентности реакционной смеси на дисперсность и активность гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта для синтеза полидиенов, кинетические закономерности этих синтезов и молекулярные характеристики полидиенов посвящен ряд диссертационных исследований, выполненных под руководством В.П. Захарова [46, 95-98].

Диссертационное исследование И.В. Садыкова (2005 г.) [95] посвящено исследованию ионно-координационной полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ -пиперилен (пиперилен использовали в качестве донора электронов). Полимеризацию проводили различными способами. Способ 1 не включал в себя преднамеренную турбулизацию реакционной смеси. Способ 2 отличался от способа 1 тем, что

смешение растворов мономера и предварительно полученной каталитической системы проводили в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Способ 3 отличался от способа 1 тем, что раствор предварительно полученной и выдержанной при определенной температуре гетерогенной каталитической системы перед полимеризацией пропускали через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Способ 4 отличался от способа 1 тем, что смешение исходных гомогенных компонентов каталитической системы проводили в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Установлено, что при проведении полимеризации по способу 2 наблюдалось максимальное увеличение скорости полимеризации (по сравнению со способом 1), что может объясняться ростом удельной поверхности частиц каталитической системы и равномерным распределением этих частиц по объему реакционной смеси. Установлено, что при проведении полимеризации по способу 4 наблюдается увеличение (по сравнению со способом 1) отношения активности активных центров, производящих высокомолекулярный полиизопрен $\ln M = 12.3-15.0$, к активности активных центров, производящих низкомолекулярный полиизопрен $\ln M = 6.1-11.8$, что приводит к увеличению среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиизопрена без существенных изменений конфигурации его мономерных звеньев.

Диссертационное исследование В.З. Мингалеева (2008 г.) [96] посвящено исследованию ионно-координационной полимеризации бутадиена в присутствии каталитических систем $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$. Полимеризацию проводили по способам 1, 2 и 4, описанным выше. Установлено, что при проведении полимеризации по способу 2 (по сравнению со способом 1) наблюдается увеличение концентрации активных центров, производящих высокомолекулярный полибутадиен. Выраженность этого эффекта различна для разных каталитических систем и снижается в ряду $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, что коррелирует с ослаблением склонности алюминийорганических соединений к ассоциации в

растворе. Установлено, что независимо от способа проведения полимеризации и вязкости реакционной смеси турбулизация реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции приводит к снижению концентрации активных центров, производящих низкомолекулярный полибутадиен, увеличению скорости полимеризации и сужению молекулярно-массового распределения полибутадиена.

Диссертационное исследование П.А. Тайбулатова (2011 г.) [97] посвящено исследованию ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$. Сополимеризацию проводили по способам 1 и 2, описанным выше. Установлено, что увеличение мольной доли бутадиена в реакционной смеси приводит к росту как абсолютной скорости сополимеризации, так и ее относительного прироста в результате изменения способа проведения сополимеризации со способа 1 на способ 2, что связано с увеличением концентрации активных центров. Изменение способа проведения сополимеризации со способа 1 на способ 2 также приводит к снижению среднemasсовой и среднечисленной молекулярных масс сополимера, причем степень выраженности этого эффекта тем больше, чем больше мольная доля бутадиена в реакционной смеси. Установлено, что с увеличением мольной доли бутадиена увеличивается количество типов активных центров, функционирующих в реакционной смеси с 2-х (для гомополимеризации изопрена) до 4-х (для гомополимеризации бутадиена). Установлено, что состав и температура стеклования сополимера бутадиена и изопрена зависят от условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования. Показано, что при проведении сополимеризации по способу 2 (по сравнению со способом 1) получаемый сополимер имеет более высокое содержание цис-1,4-бутадиеновых звеньев в своем составе и более низкую температуру стеклования, чем в отсутствие этой стадии. Более низкая температура стеклования сополимера означает более высокую подвижность сополимерных цепей и больший свободный объем сополимера. Снижение температуры стеклования сополимера объясняется увеличением длины изопреновых блоков в составе цепей этого сополимера.

Диссертационное исследование Ю.В. Морозова (2013 г.) [98] посвящено исследованию ионно-координационной полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 +$ дифенилоксид, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 +$ дифенилоксид + пиперилен, $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{РОН} + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 +$ пиперилен (дифенилоксид и пиперилен использовали в качестве доноров электронов). Здесь РОН – изопропиловый спирт, который применяется для разрыхления поверхностного слоя частиц NdCl_3 , что способствует уменьшению размера частиц катализатора перед его взаимодействием с сокатализатором (NdCl_3 – это твердое вещество в отличие от жидкого TiCl_4). Полимеризацию изопрена в присутствии титановых каталитических систем проводили по способам 1 и 3, описанным выше. Приготовление каталитического комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{РОН}$ также проводили двумя способами – без предварительного смешения исходных реагентов в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции и с применением этого предварительного смешения. Установлено, что скорость полимеризации изопрена, молекулярная масса полиизопрена и ширина его молекулярно-массового распределения снижаются при уменьшении размеров частиц титановых каталитических систем, что, однако, не влияет на конфигурацию мономерных звеньев полиизопрена. Установлено, что добавление стадии предварительного смешения исходных реагентов в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции при приготовлении каталитического комплекса $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{РОН}$ способствует получению более активной каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{РОН} + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 +$ пиперилен и уменьшению количества типов ее активных центров с 2-х до 1-го.

Диссертационное исследование В.З. Мингалеева (2014 г.) [46] обобщает результаты исследований [95-98] и посвящено выявлению зависимости количества типов и активности активных центров гетерогенных титановых и неодимовых каталитических систем в ионно-координационной (со)полимеризации диенов от размеров частиц каталитических систем, которые

изменяются под воздействием турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции.

Экспериментальные результаты работ [46, 97] используются в данном исследовании для решения обратных кинетических задач при кинетическом моделировании.

1.8 Экспериментальные кинетические закономерности сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в условиях преднамеренной турбулизации реакционной смеси на этапе ее образования

Поскольку в настоящей диссертации в качестве объекта исследования выбран процесс ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, рассмотрим описание и результаты экспериментальных исследований закономерностей данного процесса из работ [46, 97].

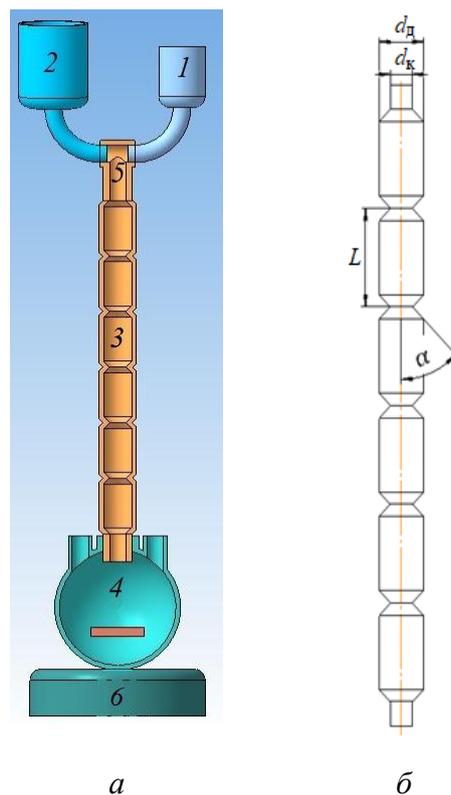
Сополимеризацию бутадиена и изопрена проводили 2-мя способами.

В способе 1 каталитическую систему $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ готовили отдельно и выдерживали при 0°C в течение 30 мин, затем вводили в колбу объемом 500 см^3 с раствором мономерной смеси в толуоле. Для постоянного перемешивания реакционной смеси во время сополимеризации использовали магнитную мешалку. Растворителем в процессах приготовления каталитической системы и сополимеризации бутадиена и изопрена выступал толуол. Сополимеризацию проводили при одной и той же начальной суммарной концентрации мономеров, но соотношение их мольных долей в разных экспериментах варьировали. Сополимеризацию проводили при следующих начальных условиях: суммарная концентрация мономеров $[M]_0 = 1.5$ моль/л, начальные условия приготовления каталитической системы – $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C .

Способ 2 отличался от способа 1 тем, что смешение каталитической системы с раствором мономерной смеси в толуоле проводили не в колбе, а непосредственно перед колбой в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции (рис. 1.9). Скорость пропускания реакционной смеси через аппарат ν составляла 0.9 м/с. Затем полученную реакционную смесь подавали в колбу для проведения сополимеризации.

Рис. 1.9. Схема установки для проведения сополимеризации бутадиена и изопрена (а) и продольное сечение трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (б):

- 1, 2 – емкости для реагентов;
- 3 – трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции;
- 4 – колба (500 см³);
- 5 – трехходовой кран;
- 6 – мешалка;
- $d_d = 24$ мм – диаметр диффузора,
- $d_k = 15$ мм – диаметр конфузора,
- $L = 48$ мм – длина диффузор-конфузорной секции,
- $\alpha = 45^\circ$ – угол раскрытия диффузора



Пробы реакционной смеси отбирали через определенные промежутки времени, высаживая сополимер метанолом, который содержал 1% ионола [46, 97].

Выход сополимера определяли гравиметрическим методом: сополимер промывали в метаноле, а затем сушили при 40-45°C в вакуумном шкафу до постоянной массы [46, 97]. Определенные экспериментальные значения выхода сополимера представлены на рис. 3.2.

Молекулярно-массовые характеристики полиизопрена (среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы) определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Waters GPC-2000 (4 колонки со

стирогелем с размерами пор $5.0 \cdot 10^3$ - $1.5 \cdot 10^4$ Å; температура 80°C; растворитель – толуол; скорость элюирования 1 мл/мин), откалиброванном по полистирольным стандартам с $M_w/M_n = 1.01$ [46, 97]. Определенные экспериментальные значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера представлены на рис. 3.3.

В работах [46, 97] в результате решения обратных задач молекулярно-массового распределения полибутадиена, полиизопрена и сополимера бутадиена и изопрена, полученных в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, показано, что количество типов активных центров зависит от состава реакционной смеси, характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси q (табл. 1.2). При $q = 0.9-1$ функционируют активные центры всех 4-х типов, при $q = 0.8$ функционируют активные центры 1-го, 2-го и 3-го типов, при $q \leq 0.6$ функционируют только активные центры 2-го и 3-го типов [46, 97] (табл. 1.2). Активные центры разного типа производят сополимер с разной молекулярной массой и нумеруются в порядке ее увеличения [46, 97] (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Типы активных центров, функционирующих в процессах гомополимеризации бутадиена, гомополимеризации изопрена и сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ (+ центр функционирует, – центр не функционирует, в скобках указаны молекулярные массы цепей, производимых этими активными центрами); данные в таблице – результат решения обратной задачи молекулярно-массового распределения [46, 97]

Процессы	Тип 1 ($\ln M = 9.5$)	Тип 2 ($\ln M = 11.3$)	Тип 3 ($\ln M = 13.2$)	Тип 4 ($\ln M = 14.3$)
Гомополимеризация бутадиена	+	+	+	+
Гомополимеризация изопрена	–	+	+	–
Сополимеризация бутадиена и изопрена	при $q \geq 0.8$	+	+	при $q \geq 0.9$

1.9 Гидродинамическая модель диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$

Влияние турбулентности реакционной смеси на процесс диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ теоретически описано в диссертационных исследованиях А.С. Зиганшиной [99] (2017 г., научный руководитель – Н.В. Улитин) и К.А. Терещенко [100] (2020 г., научный консультант – Н.В. Улитин). Объектом исследования в этих работах являлся процесс гомополимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, экспериментально исследованный в работах [46, 96]. Конструкция установки, в которой проводили этот процесс, также соответствует схеме, изображенной на рис. 1.9. Гомополимеризацию бутадиена проводили по способам 1 и 2, описанным в п. 1.8, то есть аналогично сополимеризации бутадиена и изопрена, но при нулевой начальной концентрации изопрена. Анализ влияния условий турбулизации реакционной смеси на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера, представленный в главе 4, частично опирается на результаты гидродинамических расчетов из работ [99, 100]. Рассмотрим эти результаты.

Расчет диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции провели в модуле Fluent платформы ANSYS Workbench 17.1 в 2D осесимметричной постановке задачи (расчетная область имела геометрию, представленную на рис. 1.9, б, размеры которой варьировали в вычислительных экспериментах) [100]. Количество ячеек расчетной сетки подобрали так, чтобы их увеличение перестало влиять на результаты расчета [100]. Во время расчета в каждом узле расчетной сетки с использованием встроенных в модуль Fluent алгоритмов [101] численно решали систему уравнений, включающую уравнения сохранения массы, импульса и энергии реакционной смеси, уравнения K - ε модели турбулентности (K – кинетическая энергия турбулентности, Дж/кг; ε – скорость

диссипации кинетической энергии турбулентности, $\text{м}^2/\text{с}^3$) и уравнения модели популяционного баланса.

Модель популяционного баланса необходима для расчета концентраций частиц каталитической системы N с объемами V согласно следующим уравнениям:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}_m N) = \int_V^\infty ch \cdot g(V') \beta(V|V') N dV' - g(V) N \quad [102], \quad (1.1)$$

$$g(V) = C_1 \frac{\varepsilon^{1/3}}{(1+\alpha_2)V^{2/9}} e^{-\frac{C_2(1+\alpha_2)^2}{\rho_1 \varepsilon^{2/3} V^{5/9}}} \quad [103], \quad (1.2)$$

$$\beta(V|V') = \frac{F_f}{2V'} + \frac{1-F_f/2}{2V'} \left\{ 24 \left(\frac{V}{V'} \right)^2 - 24 \left(\frac{V}{V'} \right) + 6 \right\} \quad [102], \quad (1.3)$$

где N – концентрация частиц каталитической системы, м^{-3} ; ch – число частиц, образующихся в результате диспергирования из одной исходной частицы (приняли равным 2); $g(V)$ – частота диспергирования частиц каталитической системы; ρ_1 – плотность реакционной смеси; C_1 и C_2 ($\text{кг}/\text{с}^2$) – константы, устанавливающие степень зависимости частоты диспергирования частиц каталитической системы $g(V)$ от объема частиц V и скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ε (чем больше C_1 и меньше C_2 , тем больше значения $g(V)$, чем больше C_1 и C_2 , тем быстрее меняется значение $g(V)$ при изменении V и ε); $\beta(V|V')$ – функция плотности вероятности диспергирования частицы объемом V' до частицы объемом V , м^{-3} ; F_f – фактор формы частиц (если $0 < F_f < 2$, то в результате диспергирования частица с большей вероятностью распадется на две частицы, существенно отличающиеся по размерам; если $F_f = 2$, то в результате диспергирования частица распадется на две частицы, при этом любое соотношение размеров этих двух частиц равновероятно; если $2 < F_f < 3$, то в результате диспергирования частица с большей вероятностью распадется на две частицы, слабо отличающиеся по размерам).

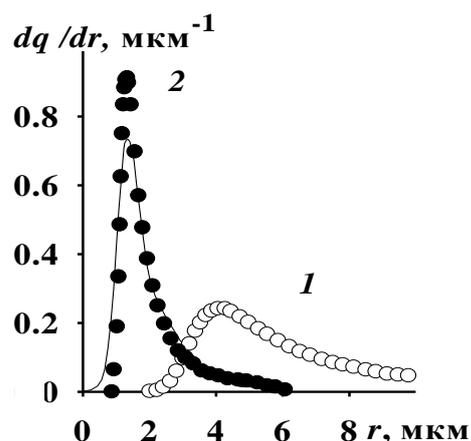
Гидродинамическую модель верифицировали на основе экспериментальных распределений частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по

эквивалентному радиусу⁷ до и после их диспергирования, определенных методом седиментации [46].

Значения констант $C_1 = 0.6$ и $C_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ кг/с² и фактора формы частиц каталитической системы $F_f = 3$, входящих в уравнения популяционного баланса, подобрали так, чтобы рассчитанное в модуле Fluent платформы ANSYS Workbench 17.1 распределение частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их диспергирования совпало с соответствующим экспериментальным распределением из работы [46] (рис. 1.10).

С применением разработанной гидродинамической модели провели вычислительные эксперименты, имитирующие диспергирование частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции при различных условиях турбулизации на этапе формирования реакционной смеси гомополимеризации бутадиена [100]. В вычислительных экспериментах расчеты проводили для условий, в которых значение максимум одного из параметров отличается от условий эксперимента из работ [46, 96] (проведение гомополимеризации бутадиена по способу 2). Значения, которые принимали параметры, приведены в табл. 1.3.

Рис. 1.10 Распределения частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ по эквивалентному радиусу на входе в трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (1) и на выходе из него (2); точки – эксперимент [46]; линии – расчет по гидродинамической модели диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ [100]; $[TiCl_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[Al(изо-C_4H_9)_3]_0/[TiCl_4]_0 = 1.4$



⁷ Эквивалентный радиус частицы каталитической системы — это радиус воображаемой сферической частицы, которая имела бы такой же объем, как и данная частица каталитической системы произвольной формы.

Параметры, варьируемые в вычислительных экспериментах, которые имитируют диспергирование частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции

Наименование параметра	Значение параметра
количество секций трубчатого турбулентного аппарата	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат v , м/с	0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5
отношение длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянном диаметре диффузора $d_d = 24$ мм	4/3, 5/3, 6/3, 7/3, 8/3
отношение длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянной длине секции $L = 48$ мм и отношении диаметра конфузора к диаметру диффузора $d_k/d_d = 5/8$	12/4, 12/5, 12/6, 12/7, 12/8
отношение диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора $d_d = 24$ мм	8/3, 8/4, 8/5, 8/6, 8/7
угол раскрытия диффузора α , °	15, 30, 45, 60, 75, 90

Результаты вычислительных экспериментов, демонстрирующие влияние геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата и линейной скорости подачи в него реакционной смеси на степень диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, представлены на рис. 1.11-1.16.

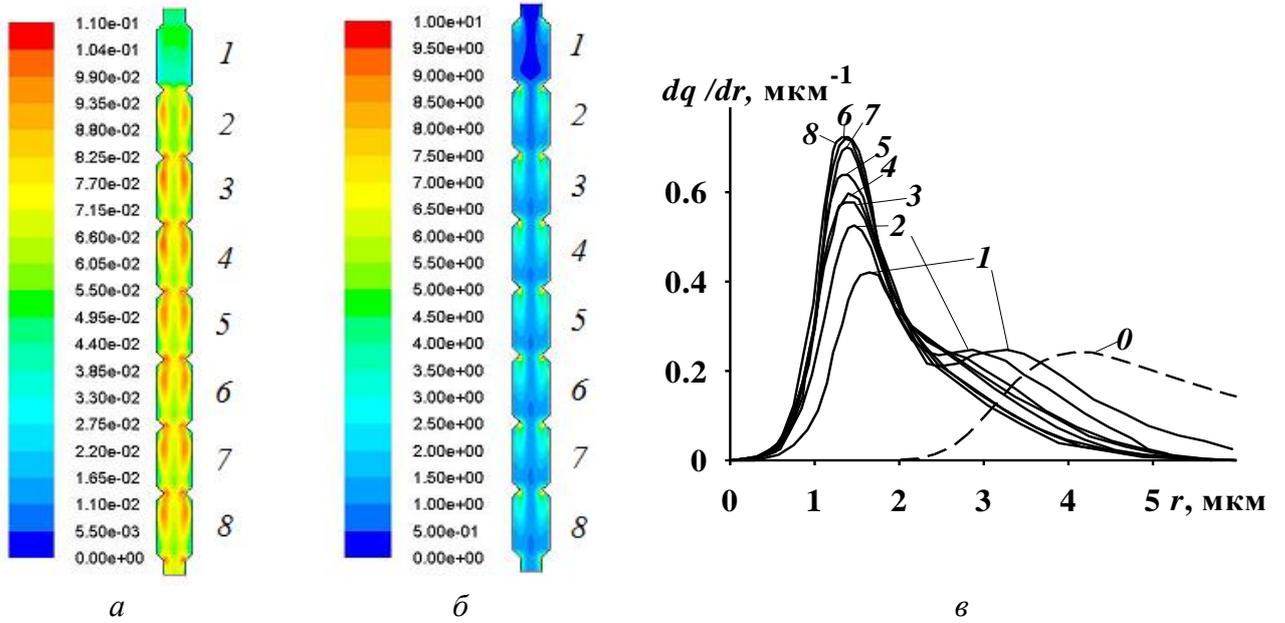


Рис. 1.11. Поля кинетической энергии турбулентности [$K - \text{Дж/кг}$] (а) и скорости ее диссипации [$\varepsilon - \text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $d_{\text{д}} = 24 \text{ мм}$, $d_{\text{к}} = 15 \text{ мм}$, $L = 48 \text{ мм}$, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 8, $v = 0.9 \text{ м/с}$ [100]

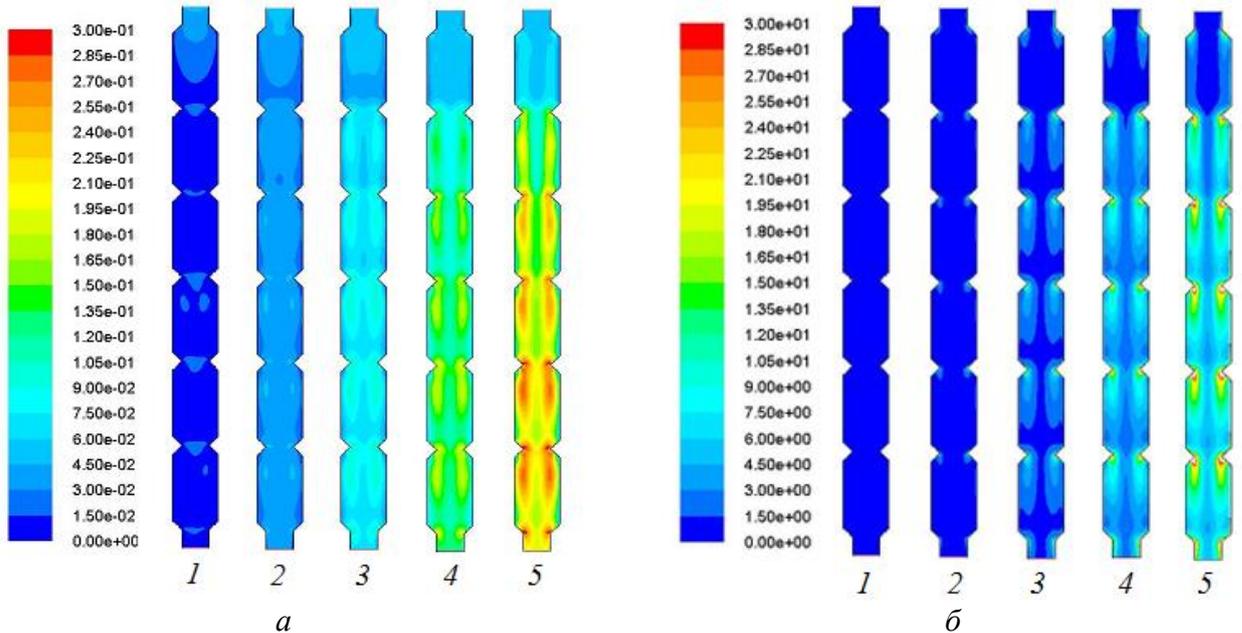
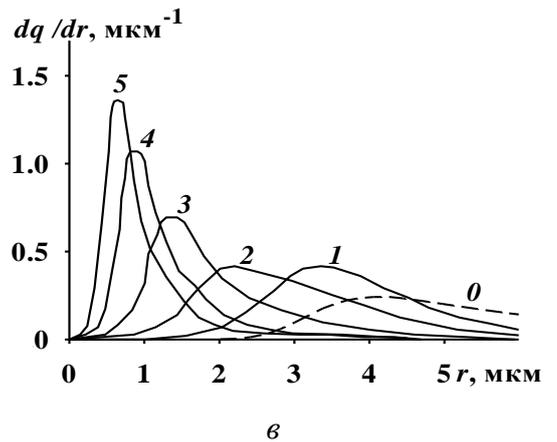


Рис. 1.12. Поля кинетической энергии турбулентности [$K - \text{Дж/кг}$] (а) и скорости ее диссипации [$\varepsilon - \text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $d_{\text{д}} = 24 \text{ мм}$, $d_{\text{к}} = 15 \text{ мм}$, $L = 48 \text{ мм}$, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.3$ (1), 0.6 (2), 0.9 (3), 1.2 (4), 1.5 (5) м/с [100]



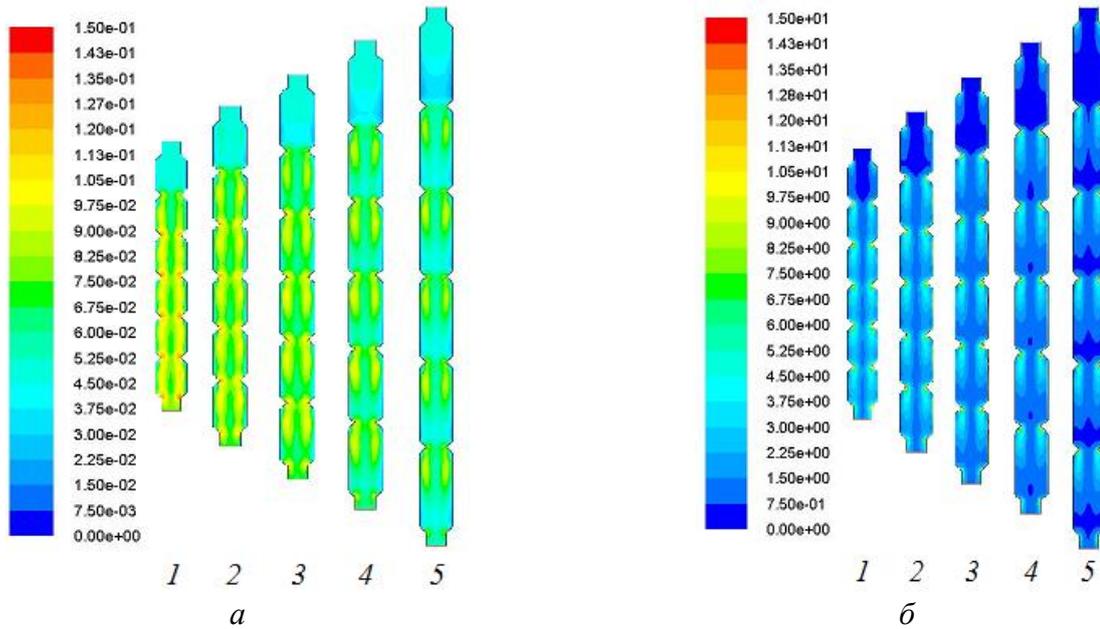


Рис. 1.13. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – $\text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $d_{\text{д}} = 24$ мм, $d_{\text{к}} = 15$ мм, $L/d_{\text{д}} = 4/3$ (1), $5/3$ (2), $6/3$ (3), $7/3$ (4), $8/3$ (5), $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с [100]

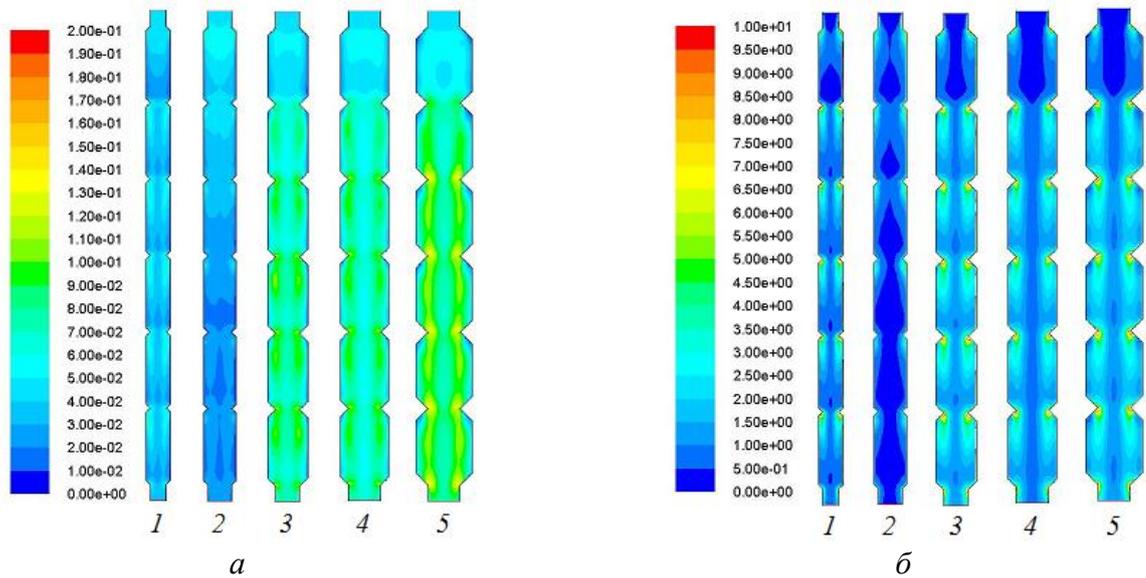
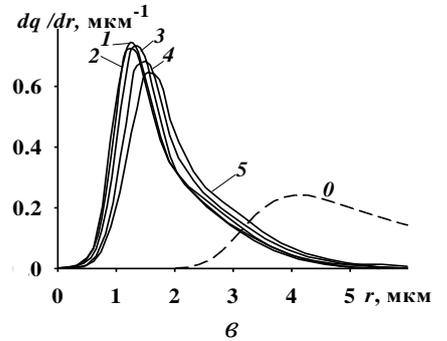
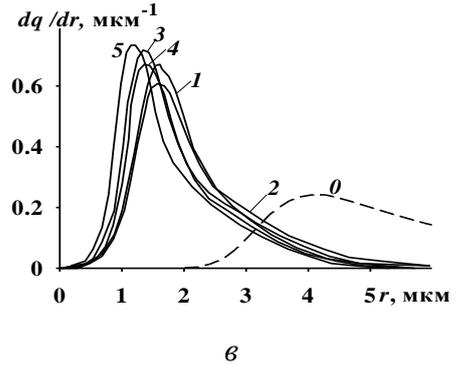


Рис. 1.14. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – $\text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $L/d_{\text{д}} = 12/4$ (1), $12/5$ (2), $12/6$ (3), $12/7$ (4), $12/8$ (5), $d_{\text{к}}/d_{\text{д}} = 5/8$, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с [100]



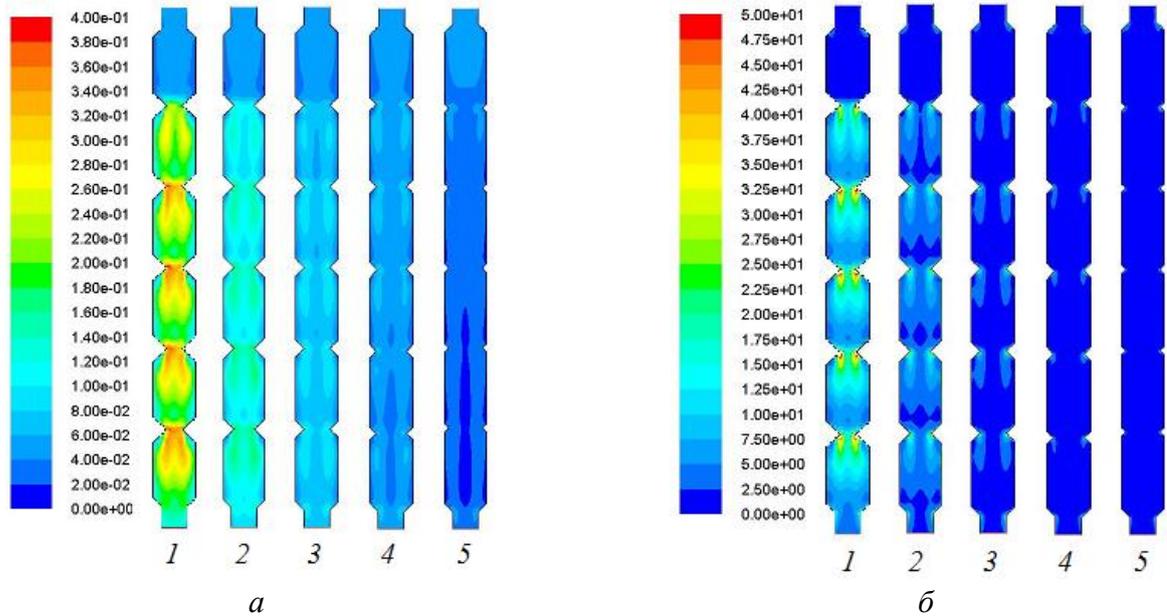


Рис. 1.15. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – $\text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $d_{\text{д}}/d_{\text{к}} = 8/3$ (1), $8/4$ (2), $8/5$ (3), $8/6$ (4), $8/7$ (5) мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с [100]

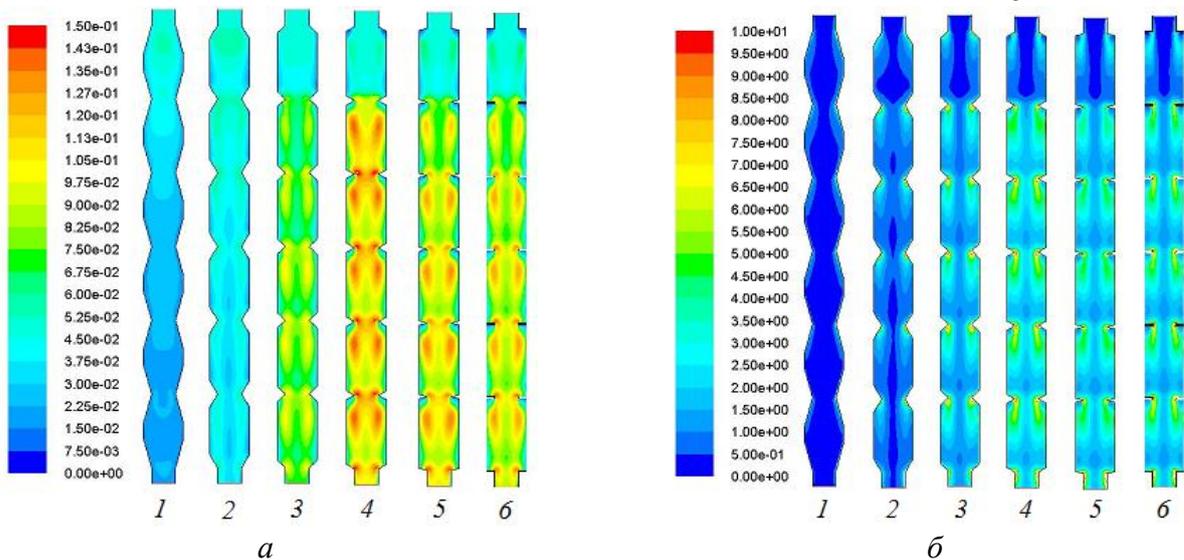
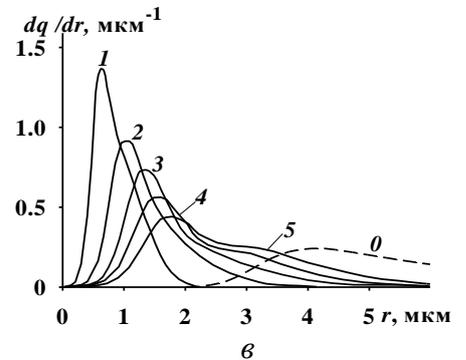
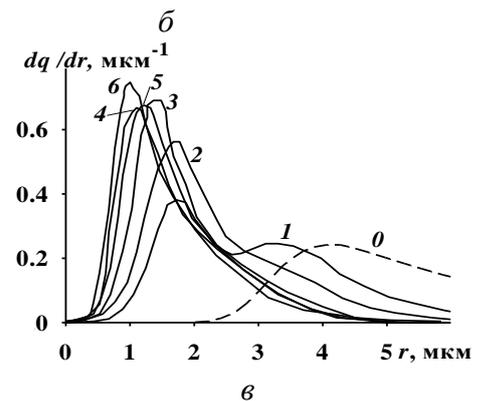


Рис. 1.16. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – $\text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, распределение частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата dq/dr (в); $d_{\text{д}} = 24$ мм, $d_{\text{к}} = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 15^\circ$ (1), 30° (2), 45° (3), 60° (4), 75° (5), 90° (6), число секций – 6, $v = 0.9$ м/с [100]



В работе [100] концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ рассчитывали на основе распределений частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после их выхода из трубчатого турбулентного аппарата согласно следующей логике. Плотность частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ полагали постоянной, поэтому их массу полагали пропорциональной их объему. В таком случае справедлива следующая зависимость удельной площади поверхности $Surf_{\text{уд}}$ частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ с эквивалентным радиусом r от r :

$$Surf_{\text{уд}} = \frac{Surf}{\rho_2 V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_2} = \frac{3}{r \rho_2}. \quad (1.4)$$

где $Surf$, ρ_2 , r – площадь поверхности, плотность и эквивалентный радиус частиц каталитической системы соответственно.

В силу правила Г.К. Борескова [104] (правила постоянства удельной каталитической активности) концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ должны быть пропорциональны удельной площади их поверхности. Тогда для частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, распределенных по эквивалентному радиусу, с учетом уравнения (1.4) должна соблюдаться пропорциональность

$$\mu \sim \int_0^{\infty} \frac{dq}{dr} \frac{1}{r} dr,$$

где μ – концентрация активных центров.

Из пропорции

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{эксп}}} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{dq}{dr} \frac{1}{r} dr}{\int_0^{\infty} \frac{dq_{\text{эксп}}}{dr} \frac{1}{r} dr}$$

получили уравнение для расчета концентрации активных центров

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} \frac{dq}{dr} \frac{1}{r} dr}{\int_0^{\infty} \frac{dq_{\text{эксп}}}{dr} \frac{1}{r} dr} \mu_{\text{эксп}}. \quad (1.5)$$

Здесь индексом «эксп» отмечены экспериментальное значение концентрации активных центров и экспериментальное распределение частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу при проведении сополимеризации по способу 2. dq/dr – это распределение частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу, полученное в результате расчета в модуле Fluent платформы ANSYS Workbench 17.1.

Данная гидродинамическая модель диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ имеет следующие недостатки.

1. Верификация гидродинамической модели проведена на очень ограниченном объеме экспериментальных данных. Фактически это два распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу dq/dr (до пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат и после этого пропускания). От формы этих распределений зависел выбор уравнений для расчета частоты диспергирования частиц $g(V)$ и функции плотности вероятности диспергирования частиц объемом V' до частиц объемом V $\beta(V|V')$. В результате перебора различных уравнений установили, что наиболее точно имеющиеся экспериментальные распределения dq/dr описываются уравнениями из работы [103]. Однако гидродинамических моделей диспергирования твердых частиц в жидкости большое количество [102, 105-107]. При накоплении большего количества экспериментальных данных о влиянии турбулентности на распределение частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу dq/dr выбор гидродинамической модели, которая наиболее адекватно описывает это влияние, может измениться.

2. В рамках гидродинамического расчета частицы каталитической системы представлены очень упрощенно в виде сфер, при учете площади поверхности данных частиц не учитывали площадь поверхности их пор. Это позволило показать, что удельная поверхность частиц, от которой зависит активность каталитической системы, обратно пропорциональна их эквивалентному радиусу r .

Это в целом правильно воспроизводит экспериментально наблюдаемую тенденцию (чем меньше частицы, тем они должны быть активнее). Однако на количественном уровне с учетом активных центров в порах частиц каталитической системы активность этих частиц может быть пропорциональна $1/r^n$, где $n \neq 1$.

3. Причиной разрушения твердых частиц каталитической системы должны являться возникающие в них механические напряжения, вызываемые касательными напряжениями в жидкой фазе (реакционной смеси). Механические напряжения в явном виде не фигурируют в разработанной гидродинамической модели. Их влияние на скорость диспергирования частиц в разработанной гидродинамической модели фактически учитывается значениями констант $C_1 = 0.6$ и $C_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ кг/с² и фактора формы частиц каталитической системы $F_f = 3$ в уравнении популяционного баланса. Значения F_f , C_1 и C_2 должны сами зависеть от свойств реакционной смеси во избежание парадоксов. Например, с увеличением вязкости реакционной смеси ее турбулентность должна снижаться (турбулентность возникает при превышении сил инерции ламинарных трубок тока жидкости над силами вязкого трения между этими трубками тока), но при этом касательные напряжения в жидкости возрастают, что должно увеличивать скорость диспергирования частиц каталитической системы. То есть с увеличением вязкости реакционной смеси (например, при увеличении конверсии мономеров) кинетическая энергия турбулентности и скорость ее диссипации должны снижаться, а скорость диспергирования частиц каталитической системы должна возрастать. Данное утверждение основано на экспериментальном наблюдении – в работе [46] показано, что, если в полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ реакционную смесь пропускать через трубчатый турбулентный аппарат не сразу, а через определенное время полимеризации, каталитическая система сильнее увеличит свою активность, причем тем сильнее, чем больше это время полимеризации. К сожалению, данный эффект при постоянных значениях констант F_f , C_1 и C_2

разработанная гидродинамическая модель описать не может. Значения F_f , C_1 и C_2 не являются универсальными.

Несмотря на перечисленные недостатки гидродинамической модели, прогнозы, выполненные с ее использованием, можно считать достоверными, так как эта модель основана на фундаментальных физических и химических законах.

В главе 1 рассмотрено современное состояние исследований в области ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта, а также свойства и область применения продуктов ионно-координационной (со)полимеризации диенов – СКИ, СКД и СКДИ.

Каучук СКДИ сочетает в себе свойства соответствующих гомополимеров: эластичность СКИ и износостойкость СКД [82]. Поэтому резины на основе СКДИ являются хорошей альтернативой резин на основе смесей СКД и СКИ, особенно если речь идет о получении резин, которые должны работать при температурах до -70°C . Увеличение содержания изопреновых звеньев в составе СКДИ способствует уменьшению скорости его кристаллизации и росту его морозостойкости [82]. То есть в количественном выражении свойства СКДИ зависят от его молекулярных характеристик, которые зависят от условий его синтеза. Таким образом, возникает задача анализа связи молекулярных характеристик и скорости синтеза СКДИ с условиями его синтеза. Это задача является нетривиальной, ее усложняет то, что синтез СКДИ протекает с участием гетерогенной полицентровой каталитической системы Циглера-Натта и предыстория формирования этой каталитической системы влияет как на количество типов ее активных центров, так и на их активность [46, 95-98]. Скорость гетерогенного каталитического процесса, подобного синтезу СКДИ, обычно нелинейно зависит от условий его протекания [46, 97]. Прогноз закономерностей такого процесса на основе только лишь экспериментальных

данных ненадежен, поскольку подобный прогноз, как правило, подразумевает линейную экстраполяцию экспериментально установленных данных. Более надежным является подход, основанный на математическом моделировании, а точнее на кинетическом моделировании процесса, поскольку катализ по определению является явлением кинетическим.

Кинетическое моделирование синтеза СКДИ логично провести в 2 этапа.

В исследованиях [46, 97] показано, что состав реакционной смеси влияет не только на состав СКДИ, но и нелинейно влияет на скорость синтеза СКДИ и его молекулярно-массовые характеристики. Поэтому на первом этапе кинетического моделирования с использованием кинетической модели следует описать влияние состава реакционной смеси на процесс формирования активных центров каталитической системы. С учетом сложной природы гетерогенного катализа эта кинетическая модель должна учитывать адсорбцию и десорбцию реагентов. Кроме того, такая кинетическая модель должна учитывать взаимодействие реагентов с каталитически активной поверхностью твердых частиц – активными центрами каталитических систем. Следовательно, в рамках такой кинетической модели активность гетерогенной каталитической системы явно характеризуется концентрацией активных центров и константами скоростей реакций с их участием.

На втором этапе кинетического моделирования кинетические закономерности синтеза СКДИ и его молекулярные характеристики должны быть связанными с закономерностями образования и функционирования активных центров каталитической системы. Кинетическая модель синтеза СКДИ в дальнейшем может использоваться для оптимизации технологии этого синтеза – подбора условий синтеза, которые с приемлемой для промышленного процесса скоростью обеспечат получение СКДИ, обладающего молекулярными характеристиками, которые обеспечивают ему необходимые физические свойства.

Сложности при построении такой модели возникают, если в рамках нее требуется учесть влияние на процесс (со)полимеризации внешних воздействий нехимической природы, например, влияние воздействия турбулентности

реакционной смеси. В работах [46, 95-98] экспериментально показали, что активность гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта, используемых в процессах синтеза СКИ, СКД и СКДИ, может быть повышена за счет диспергирования их частиц в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции⁸.

В работах [99, 100, 108-111] с использованием гидродинамических расчетов описали диспергирование частиц гетерогенной каталитической системы для одного объекта исследования – каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, а также описали кинетику синтеза СКД и СКИ в присутствии этой каталитической системы. Однако всеобъемлющее теоретическое описание воздействия турбулентности реакционной смеси на закономерности синтеза полидиенов до сих пор не построено. Для этого требуется описать это воздействие в синтезе СКДИ, который как процесс сополимеризации бутадиена и изопрена обобщает случаи синтеза СКД и СКИ. Целесообразно исследовать синтез СКДИ в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, так как в отношении именно этой каталитической системы создан наибольший научный задел. Кроме того, данная каталитическая система применяется в промышленности для синтеза стереорегулярных полидиенов. Поэтому объектом данного исследования стала сополимеризация бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Предмет исследования – действие каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена и влияние на него условий сополимеризации – состава реакционной смеси и условий ее турбулизации.

Таким образом, теоретическое описание закономерностей влияния диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции на ее

⁸ Теория жидкофазных процессов, протекающих в трубчатых турбулентных аппаратах, построена Ал.Ал. Берлиным; в Казанском национальном исследовательском технологическом университете исследования каталитической полимеризации, протекающей в данных аппаратах, инициированы Р.Я. Дебердеевым [Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов / В.П. Захаров, А.А. Берлин, Ю.Б. Монаков, Р.Я. Дебердеев – М.: Наука, 2008. – 348 с].

активность в синтезе СКДИ, кинетику данного синтеза и молекулярно-массовые характеристики СКДИ является актуальной задачей. Данное теоретическое описание может в дальнейшем применяться на практике для решения прикладных задач интенсификации процессов синтеза СКД, СКИ и СКДИ с применением трубчатых турбулентных аппаратов. Этот метод интенсификации процессов синтеза полидиенов позволяет управлять закономерностями (со)полимеризации в присутствии данных каталитических систем без изменения их химического состава, поэтому данный метод может быть реализован в существующих технологиях получения стереорегулярных полидиенов без существенного изменения и удорожания этих технологий.

Исходя из вышесказанного, целью исследования стал кинетический анализ действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена.

Для достижения цели исследования решили следующие задачи.

1. Кинетический анализ закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси.

2. Построение кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

3. Анализ влияния условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера на основе гидродинамических и кинетических расчетов.

Решение 1-ой, 2-ой и 3-ей задачи представлено в главах 2, 3 и 4 диссертации соответственно.

ГЛАВА 2 КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОСТАВЕ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

В главе 2 описано решение 1-ой задачи диссертации. В этой главе представлены следующие результаты данного диссертационного исследования.

1. Расчет концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена μ при различном составе реакционной смеси⁹ q на основе экспериментальных данных о скорости сополимеризации, взятых из работ [46, 97]. Далее эти значения концентраций называются экспериментальными и обозначаются как $\mu_{\text{эксп}}$.

2. Построение кинетической модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ на основе теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [113] и закона действующих масс.

3. Вывод уравнения, устанавливающего прямую функциональную зависимость концентрации активных центров μ от состава реакционной смеси q , в результате аналитического решения системы уравнений кинетической модели (далее значения концентраций, рассчитываемые по этому уравнению, называются расчетными и обозначаются как $\mu_{\text{расч}}$).

4. Анализ полученного уравнения, установление области значений кинетических параметров процесса формирования активных центров, при которых зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q идентична по форме зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q .

5. Установление конкретных значений кинетических параметров процесса формирования активных центров внутри допустимых областей параметров, при которых зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q количественно точно совпадает с зависимостью $\mu_{\text{эксп}}$ от q .

⁹ Состав реакционной смеси q характеризовали мольной долей бутадиена в мономерной смеси, то есть $q = [M_1]_0 / ([M_1]_0 + [M_2]_0)$, где $[M_1]_0$ – начальная концентрация бутадиена в реакционной смеси, $[M_2]_0$ – начальная концентрация изопрена в реакционной смеси.

2.1 Расчет концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$

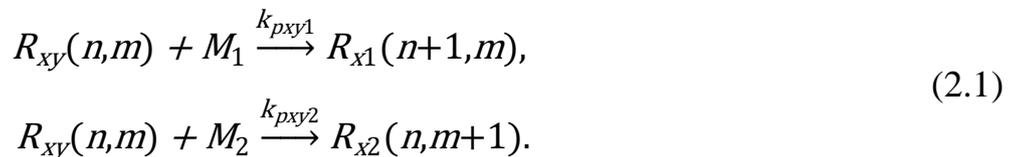
Задачу расчета концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ решали следующим образом. Сначала рассчитали значения экспериментальной начальной скорости сополимеризации W в каждом эксперименте как произведение суммарной концентрации мономеров на начальные значения тангенса угла наклона временных зависимостей выхода сополимера из работ [46, 97]:

$$W = [M]_0 \left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=0},$$

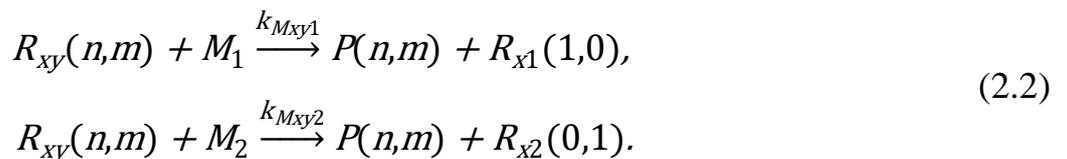
где $[M]_0 = 1.5$ моль/л – суммарная начальная концентрация мономеров; U – экспериментальная временная зависимость выхода сополимера (данные зависимости для всех q взяты из работ [46, 97]), t – время сополимеризации ($t = 0$ означает, что производную рассчитывали по начальному участку временной зависимости U).

Скорость сополимеризации W связали с концентрацией активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ через уравнения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена, записанной по закону действующих масс на основе кинетической схемы ионно-координационной сополимеризации [51], которая включает в себя следующие реакции.

1. Рост цепи:



2. Передача цепи на молекулы мономеров:



3. Передача цепи на молекулу сокатализатора:

$$R_{xy}(n,m) + C \xrightarrow{k_{Cxy}} P(n,m) + R_x(0,0). \quad (2.3)$$

4. Деактивация активных центров:

$$R_{xy}(n,m) \xrightarrow{k_{txy}} P(n,m). \quad (2.4)$$

5. Переход активных центров различных типов друг в друга:

$$R_{xy}(n,m) \xrightarrow{k_{cxwy}} R_{wy}(n,m). \quad (2.5)$$

Здесь R – растущие цепи сополимера (n и m – количества бутадиеновых и изопреновых звеньев в цепи соответственно), M_1 и M_2 – молекулы бутадиена и изопрена соответственно, P – неактивные сополимерные цепи, C – молекула сокатализатора; k – константа скорости соответствующей реакции, x и $w = 1, 2, 3, 4$ – номер типа активного центра, на конце цепи, которая участвует в реакции (активные центры различного типа отличаются строением и, как следствие, значениями констант скоростей реакций, которые на них протекают); y и $z = 1, 2$ – индексы, отражающие тип концевых звена цепи, участвующей в реакции: 1 – бутадиеновое концевое звено, 2 – изопреновое концевое звено.

Скорость сополимеризации W равна скорости изменения суммарной концентрации мономеров, то есть, согласно представленной кинетической схеме, скорость сополимеризации W равна сумме скоростей реакций роста цепи и передачи цепи на молекулы мономеров. Но при расчете скорости сополимеризации W скоростью передачи цепи на молекулы мономеров можно пренебречь, так как обычно она во много раз меньше скорости роста цепи.

Исходя из вышесказанного, уравнение, связывающее концентрацию активных центров со скоростью сополимеризации бутадиена и изопрена при $q < 1$, получили в результате решения нижеследующей системы уравнений (2.6)-(2.9).

1. Уравнение, связывающее концентрацию активных центров со скоростью сополимеризации (по закону действующих масс):

$$\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 \sum_{x=2}^3 k_{pxyz} \mu_{xy00} [M_z] = W, \quad (2.6)$$

где μ_{xy00} – концентрация цепей, растущих на активных центрах типа x и имеющих концевое звено типа y (суммарная концентрация активных центров равна суммарной концентрации растущих цепей, так как на каждый активный центр приходится одна растущая цепь, индекс 00 здесь используется для отражения того, что концентрация растущих цепей – это момент молекулярно-массового распределения сополимера нулевого порядка и по количеству бутадиеновых звеньев и по количеству изопреновых звеньев; уравнения для расчета моментов и расшифровка их индексов подробно приведены в п. 3.1); $[M_z]$ – начальная концентрация мономера типа z ($z = 1, 2$).

2. Уравнение, устанавливающее прямую пропорциональность между экспериментальным значением относительной активности S_x активных центров различных типов x и значением скорости роста цепи на них:

$$\frac{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{p3yz} \mu_{3y00} [M_z]}{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{p2yz} \mu_{2y00} [M_z]} = \frac{S_3}{S_2}. \quad (2.7)$$

Относительные активности S_x определены как площади под пиками на распределении активности каталитической системы по молекулярной массе производимого сополимера, определенном в работах [46, 97] в результате решения обратной задачи молекулярно-массового распределения полимера.

3. Уравнения, отражающие равенство скоростей перекрестного роста цепи на активных центрах каждого типа (фактически условия существования квазистационарности концентраций цепей с бутадиеновым и изопреновым концевым звеном, растущих на активных центрах каждого типа):

$$k_{p221} \mu_{2200} [M_1] = k_{p212} \mu_{2100} [M_2], \quad (2.8)$$

$$k_{p321} \mu_{3200} [M_1] = k_{p312} \mu_{3100} [M_2]. \quad (2.9)$$

Значения констант скоростей реакций k_{p211} и k_{p311} взяли из модели из работы [111]. Значения констант скоростей реакций k_{p222} и k_{p322} взяли из модели из работы [110]. Значения констант скоростей перекрестного роста цепи рассчитали через константы сополимеризации $r_1 = k_{px11}/k_{px12}$, $r_2 = k_{px22}/k_{px21}$.

В работах [46, 97] в результате расчета констант сополимеризации методами Файнемана-Росса [112] показали, что $r_1 = r_2 = 1$.

В системе уравнений (2.6)-(2.9), записанной для каждого q , 4 неизвестных: μ_{2100} , μ_{2200} , μ_{3100} , μ_{3200} . Поскольку уравнений в этой системе тоже 4, система является замкнутой и может быть решена относительно этих неизвестных.

Для этого сначала из уравнений (2.8) и (2.9) выразили концентрации μ_{x1} :

$$\mu_{x100} = \frac{k_{px21}[M_1]}{k_{px12}[M_2]} \mu_{x200}. \quad (2.10)$$

Уравнение (2.10) подставили в уравнение (2.6) и преобразовали полученное уравнение:

$$\begin{aligned} & \sum_{z=1}^2 \sum_{x=2}^3 (k_{px1z} \mu_{x100} + k_{px2z} \mu_{x200}) [M_z] = W, \\ & \sum_{z=1}^2 \sum_{x=2}^3 \left(k_{px1z} \frac{k_{px21}[M_1]}{k_{px12}[M_2]} \mu_{x200} + k_{px2z} \mu_{x200} \right) [M_z] = W, \\ & \sum_{x=2}^3 \mu_{x200} \sum_{z=1}^2 \left(k_{px1z} \frac{k_{px21}[M_1]}{k_{px12}[M_2]} + k_{px2z} \right) [M_z] = W. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Уравнение (2.10) подставили в уравнение (2.7) и преобразовали полученное уравнение:

$$\begin{aligned} & \frac{\sum_{z=1}^2 [M_z] \sum_{y=1}^2 k_{p3yz} \mu_{3y00}}{\sum_{z=1}^2 [M_z] \sum_{y=1}^2 k_{p2yz} \mu_{2y00}} = \frac{S_3}{S_2}, \\ & \frac{\sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p31z} \frac{k_{p321}[M_1]}{k_{p312}[M_2]} \mu_{3200} + k_{p32z} \mu_{3200} \right)}{\sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p21z} \frac{k_{p221}[M_1]}{k_{p212}[M_2]} \mu_{2200} + k_{p22z} \mu_{2200} \right)} = \frac{S_3}{S_2}, \\ & \frac{\mu_{3200} \sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p31z} \frac{k_{p321}[M_1]}{k_{p312}[M_2]} + k_{p32z} \right)}{\mu_{2200} \sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p21z} \frac{k_{p221}[M_1]}{k_{p212}[M_2]} + k_{p22z} \right)} = \frac{S_3}{S_2}, \\ & \mu_{2200} \sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p21z} \frac{k_{p221}[M_1]}{k_{p212}[M_2]} + k_{p22z} \right) = \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$= \frac{S_2}{S_3} \mu_{3200} \sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p31z} \frac{k_{p321}[M_1]}{k_{p312}[M_2]} + k_{p32z} \right).$$

Подставили уравнение (2.12) в уравнение (2.11) и преобразовали полученное уравнение:

$$\left(1 + \frac{S_2}{S_3}\right) \mu_{3200} \sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p31z} \frac{k_{p321}[M_1]}{k_{p312}[M_2]} + k_{p32z} \right) = W,$$

$$\mu_{3200} = \frac{S_3 W}{\sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p31z} \frac{k_{p321}[M_1]}{k_{p312}[M_2]} + k_{p32z} \right)}. \quad (2.13)$$

Здесь применили преобразование

$$1 + \frac{S_2}{S_3} = \frac{S_3 + S_2}{S_3} = \frac{1}{S_3},$$

так как $S_3 + S_2 = 1$ по условию нормировки.

Для дальнейших преобразований выразили концентрации мономеров через состав реакционной смеси:

$$[M_1] = q[M], [M_2] = (1 - q)[M]. \quad (2.14)$$

Кроме того, учли, что, поскольку $r_1 = r_2 = 1$, то

$$k_{pz11} = k_{pz12}, k_{pz22} = k_{pz21}. \quad (2.15)$$

Преобразовали уравнение (2.13) с учетом уравнений (2.14) и (2.15):

$$\mu_{3200} = \frac{S_3 W}{\sum_{z=1}^2 [M_z] \left(k_{p311} \frac{k_{p322} q}{k_{p311}(1 - q)} + k_{p322} \right)},$$

$$\mu_{3200} = \frac{S_3 W}{k_{p322} \left(\frac{q}{(1 - q)} + 1 \right) \sum_{z=1}^2 [M_z]},$$

$$\mu_{3200} = \frac{(1 - q) S_3 W}{k_{p322} [M]}. \quad (2.16)$$

Преобразовали уравнение (2.10) с учетом уравнений (2.14) и (2.15):

$$\mu_{x100} = \frac{k_{px22} q}{k_{px11}(1 - q)} \mu_{x2}. \quad (2.17)$$

Преобразовали уравнение (2.16) с учетом уравнения (2.17):

$$\mu_{3100} = \frac{qS_3W}{k_{p311}[M]}. \quad (2.18)$$

Уравнения для расчета μ_{2y00} получили из уравнений (2.16) и (2.18) с учетом симметрии решаемой задачи относительно индекса x :

$$\mu_{2100} = \frac{qS_2W}{k_{p211}[M]}, \quad (2.19)$$

$$\mu_{2200} = \frac{(1-q)S_2W}{k_{p222}[M]}. \quad (2.20)$$

Суммарную концентрацию активных центров $\mu_{\text{эксп}}$ для каждого состава реакционной смеси q рассчитали по уравнению, полученному суммированием уравнений (2.16) и (2.18)-(2.20):

$$\mu_{\text{эксп}} = \sum_{x=2}^3 \left(\frac{q}{k_{px11}} + \frac{(1-q)}{k_{px22}} \right) S_x \frac{W}{[M]}. \quad (2.21)$$

Здесь $\mu_{\text{эксп}}$, S_x , W – величины, зависящие от q ; k_{px11} , k_{px22} , $[M]$ – величины, не зависящие от q . Значения $\mu_{\text{эксп}}$, рассчитанные по уравнению (2.21) на основе экспериментальных данных из работ [46, 97] для всех $q < 1$, представлены на рис. 2.1.

Для получения уравнения, связывающего концентрацию активных центров со скоростью полимеризации бутадиена при $q = 1$, выразили концентрацию активных центров каждого типа μ_{x100} через относительную активность активных центров и скорость полимеризации, а затем просуммировали эти концентрации:

$$\mu_{x100} = \frac{S_x W}{k_{px11}[M]},$$

$$\mu_{\text{эксп}} = \sum_{x=1}^4 \frac{S_x}{k_{px11}} \frac{W}{[M]}. \quad (2.22)$$

Значения $\mu_{\text{эксп}}$, рассчитанные по уравнению (2.22) на основе экспериментальных данных из работ [46, 97] для $q = 1$, также представлены на рис. 2.1.

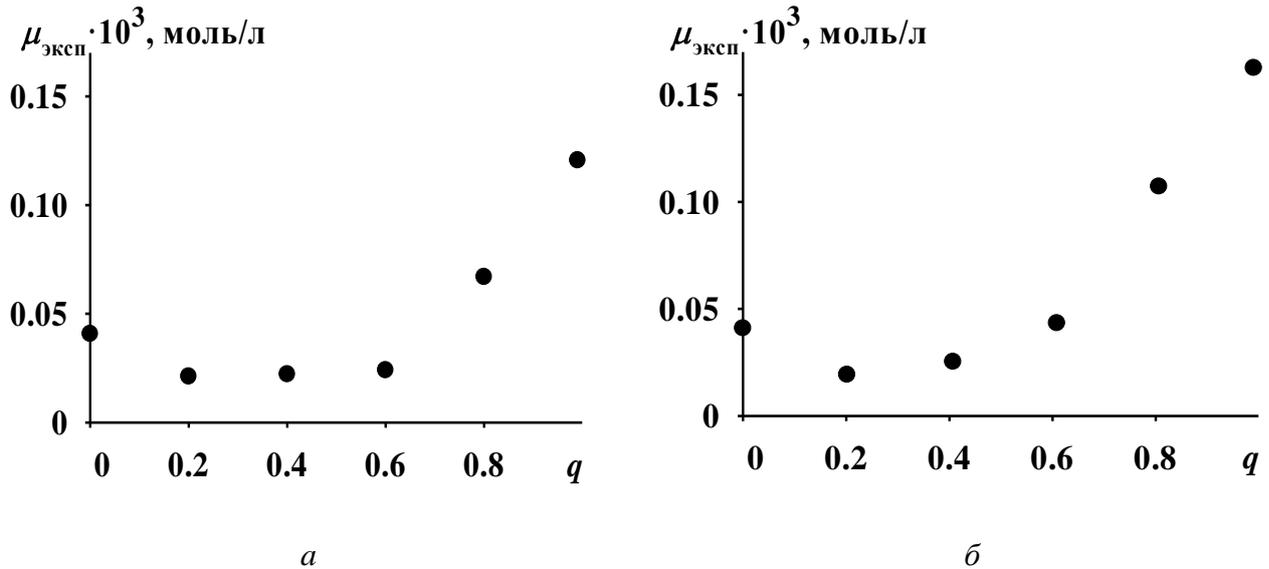


Рис. 2.1. Зависимость концентрации активных центров $\mu_{\text{эксп}}$ в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ от мольной доли бутадиена в реакционной смеси q ; *a* – сополимеризация, проводимая по способу 1; *б* – сополимеризация, проводимая по способу 2

2.2 Построение кинетической модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$

Опираясь на теорию мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [113], построили кинетическую модель формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. При записи уравнений кинетической модели руководствовались следующими постулатами.

1. Адсорбция происходит на центрах адсорбции поверхности адсорбента. В данном случае адсорбент – частицы каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Адсорбат – совокупность молекул бутадиена или изопрена. Адсорбция является конкурентной, то есть молекулы бутадиена и молекулы изопрена адсорбируются одними и теми же центрами адсорбции. Активный центр формируется после адсорбции молекулы мономера на поверхности частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и формирования связи Ti-C , где C – атом углерода молекулы бутадиена или изопрена.

2. Каждый центр адсорбции может адсорбировать только одну молекулу адсорбата.

3. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным, а его скорость определяется скоростью достижения состояния равновесия. Процесс формирования связи Ti-C также полагают обратимым.

4. Взаимодействие между молекулами адсорбата в адсорбированном состоянии отсутствует.

Поскольку количество стадий и лимитирующая стадия процесса формирования активных центров заранее неизвестны, рассмотрели две кинетические схемы для построения кинетической модели.

Сначала предположили, что адсорбция молекул мономеров и формирование связи Ti-C идет в одну стадию, то есть кинетическую модель записали на основе кинетической схемы



где A – центр адсорбции, k – константы скоростей соответствующих стадий, R_y – активные центры, сформированные с участием молекул бутадиена ($y = 1$) и изопрена ($y = 2$).

Этой схеме соответствует следующая кинетическая модель одностадийного формирования активных центров, записанная по закону действующих масс:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_1[M_1][A] + k_{-1}\mu_1,$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_2[M_2][A] + k_{-2}\mu_2,$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_1[M_1][A] - k_{-1}\mu_1,$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_2[M_2][A] - k_{-2}\mu_2,$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[M_1][A] + k_{-1}\mu_1 - k_2[M_2][A] + k_{-2}\mu_2,$$

где $\mu_y = [R_y]$ – концентрации активных центров, сформированных с участием молекул бутадиена ($y = 1$) и изопрена ($y = 2$).

С учетом того, что эта система уравнений не обладает существенной нелинейностью, реакционная смесь должна стремиться к одному устойчивому состоянию равновесия. В этом состоянии производные концентраций всех веществ по времени равны 0, и данная система сводится к системе из двух уравнений:

$$k_1[M_1][A] - k_{-1}\mu_1 = 0, \quad (2.25)$$

$$k_2[M_2][A] - k_{-2}\mu_2 = 0. \quad (2.26)$$

Дополнили систему уравнений (2.25) и (2.26) законом сохранения (из одного центра адсорбции формируется один активный центр, поэтому суммарная концентрация центров адсорбции и активных центров постоянна):

$$\mu_1 + \mu_2 + [A] = [A]_0, \quad (2.27)$$

где $[A]_0$ – начальная концентрация центров адсорбции.

В результате получили замкнутую систему из 3-х уравнений и 3-х неизвестных. Выразили из уравнений (2.25) и (2.26) концентрации активных центров и подставили их в уравнение (2.27), получив уравнение для расчета концентрации центров адсорбции, оставшихся свободными после формирования активных центров:

$$\mu_1 = \frac{k_1[M_1][A]}{k_{-1}},$$

$$\mu_2 = \frac{k_2[M_2][A]}{k_{-2}},$$

$$\frac{k_1[M_1][A]}{k_{-1}} + \frac{k_2[M_2][A]}{k_{-2}} + [A] = [A]_0,$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1},$$

где $K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_2 = k_2/k_{-2}$.

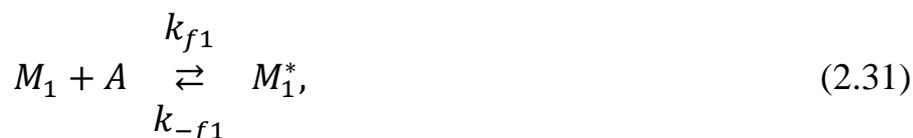
Подставив полученный результат в уравнения (2.28) и (2.29) и просуммировав получившиеся уравнения, получили уравнение для расчета концентрации активных центров:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{расч}} &= K_1[M_1][A] + K_2[M_2][A], \\ \mu_{\text{расч}} &= \frac{K_1[M_1] + K_2[M_2]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} [A]_0, \\ \mu_{\text{расч}} &= \frac{K_1q + K_2(1 - q)}{K_1q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0.\end{aligned}\quad (2.30)$$

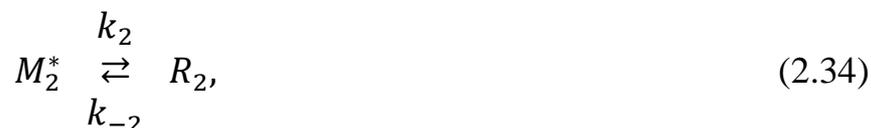
Таким образом, уравнение (2.30) показывает зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q при одностадийном формировании активных центров.

Рассмотрели также вариант формирования активных центров в две стадии.

Адсорбция молекул мономеров на центрах адсорбции (стадия 1, физическая):



Формирование связи Ti-C (стадия 2, химическая):



где M_1^* и M_2^* – адсорбированные молекулы бутадиена и изопрена соответственно.

Этой схеме соответствует следующая кинетическая модель двухстадийного формирования активных центров, записанная по закону действующих масс:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_{f1}[A][M_1] - k_{f2}[A][M_2] + k_{-f1}[M_1^*] + k_{-f2}[M_2^*], \\ \frac{d[M_1^*]}{dt} &= k_{f1}[A][M_1] - k_{-f1}[M_1^*] - k_1[M_1^*] + k_{-1}\mu_1,\end{aligned}$$

$$\frac{d[M_2^*]}{dt} = k_{f2}[A][M_2] - k_{-f2}[M_2^*] - k_2[M_2^*] + k_{-2}\mu_2,$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_1[M_1^*] - k_{-1}\mu_1,$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_2[M_2^*] - k_{-2}\mu_2.$$

Когда реакционная смесь придет в состояние равновесия, данная система из пяти уравнений сведется к системе из четырех уравнений:

$$k_{f1}[A][M_1] - k_{-f1}[M_1^*] = 0, \quad (2.35)$$

$$k_{f2}[A][M_2] - k_{-f2}[M_2^*] = 0, \quad (2.36)$$

$$k_1[M_1^*] - k_{-1}\mu_1 = 0, \quad (2.37)$$

$$k_2[M_2^*] - k_{-2}\mu_2 = 0. \quad (2.38)$$

Дополнили систему уравнений (2.35)-(2.38) законом сохранения:

$$\mu_1 + \mu_2 + [M_1^*] + [M_2^*] + [A] = [A]_0. \quad (2.39)$$

В результате получили замкнутую систему из 5-ти уравнений и 5-ти неизвестных. Выразили из уравнений (2.35) и (2.36) концентрации адсорбированных молекул бутадиена и изопрена и подставили их в уравнения (2.37) и (2.38), из которых выразили концентрации активных центров. Все выраженные концентрации подставили в уравнение (2.39), получив уравнение для расчета концентрации центров адсорбции, оставшихся свободными после формирования активных центров:

$$[M_1^*] = \frac{k_{f1}}{k_{-f1}} [A][M_1],$$

$$[M_2^*] = \frac{k_{f2}}{k_{-f2}} [A][M_2],$$

$$\mu_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} [M_1^*] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{f1}}{k_{-f1}} [A][M_1], \quad (2.40)$$

$$\mu_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} [M_2^*] = \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{k_{f2}}{k_{-f2}} [A][M_2], \quad (2.41)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{f1}}{k_{-f1}} [A][M_1] + \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{k_{f2}}{k_{-f2}} [A][M_2] + \frac{k_{f1}}{k_{-f1}} [A][M_1] + \frac{k_{f2}}{k_{-f2}} [A][M_2] + [A] = [A]_0.$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{K_1 K_{f1} [M_1] + K_2 K_{f2} [M_2] + K_{f1} [M_1] + K_{f2} [M_2] + 1'}$$

где $K_{f1} = k_{f1}/k_{-f1}$, $K_{f2} = k_{f2}/k_{-f2}$, $K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_2 = k_2/k_{-2}$.

Подставив полученный результат в уравнения (2.40) и (2.41) и просуммировав получившиеся уравнения, получили уравнение для расчета концентрации активных центров:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{расч}} &= K_1 K_{f1} [M_1] [A] + K_2 K_{f2} [M_2] [A], \\ \mu_{\text{расч}} &= \frac{K_1 K_{f1} [M_1] + K_2 K_{f2} [M_2]}{K_1 K_{f1} [M_1] + K_2 K_{f2} [M_2] + K_{f1} [M_1] + K_{f2} [M_2] + 1} [A]_0, \\ \mu_{\text{расч}} &= \frac{K_1 K_{f1} q + K_2 K_{f2} (1 - q)}{(1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0, \end{aligned} \quad (2.42)$$

где $[M] = [M_1] + [M_2] = 1.5$ моль/л.

Таким образом, уравнение (2.42) показывает зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q при двухстадийном формировании активных центров.

2.3 Установление области значений кинетических параметров процесса формирования активных центров на основе формы зависимости концентрации активных центров от состава реакционной смеси

Зависимость экспериментальной концентрации активных центров $\mu_{\text{эксп}}$ от состава реакционной смеси q имеет точку минимума при $q_{\text{мин}}$. Также эта зависимость имеет выпуклость вниз. Чтобы формы экспериментальной $\mu_{\text{эксп}}$ и расчетной $\mu_{\text{расч}}$ зависимостей концентрации активных центров от состава реакционной смеси q совпадали, должны выполняться следующие условия.

1. Условие наличия точки минимума:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} &< 0 \text{ до } q_{\text{мин}}, \\ \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} &> 0 \text{ после } q_{\text{мин}}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

2. Условие выпуклости зависимости вниз:

$$\frac{d^2 \mu_{\text{расч}}}{dq^2} > 0. \quad (2.44)$$

В случае одностадийного формирования активных центров

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} &= \frac{(K_1 - K_2) \left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right) - (K_1 - K_2)(K_1 q + K_2(1 - q))}{\left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^2} [A]_0 = \\ &= \frac{(K_1 - K_2)[A]_0}{[M] \left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^2}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\frac{d^2 \mu_{\text{расч}}}{dq^2} = \frac{d}{dq} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} = - \frac{2(K_1 - K_2)^2 [A]_0}{[M] \left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^3}. \quad (2.46)$$

Судя по уравнению (2.45), зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q не может иметь точку минимума, так как знаменатель данной зависимости всегда положительный, а числитель не зависит от q (то есть он либо строго положительный, либо строго отрицательный для всех q). Поскольку участок зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q , на котором $\mu_{\text{эксп}}$ возрастает, значительно больше, чем участок данной зависимости, на котором $\mu_{\text{эксп}}$ убывает (рис. 2.1), в дальнейшем полагали, что правильной форме зависимости $\mu_{\text{расч}}$ от q соответствует условие

$$\frac{d\mu_{\text{эксп}}}{dq} > 0. \quad (2.47)$$

Преобразовали условие (2.47) с учетом уравнения (2.45):

$$\begin{aligned} \frac{(K_1 - K_2)[A]_0}{[M] \left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^2} > 0. \\ K_1 > K_2. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Условие (2.44) с учетом уравнения (2.46) примет вид:

$$- \frac{2(K_1 - K_2)^2 [A]_0}{[M] \left(K_1 q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^3} > 0.$$

Числитель левой части этого условия всегда положительный, поэтому это условие эквивалентно условию:

$$K_1q + K_2(1 - q) + \frac{1}{[M]} < 0. \quad (2.49)$$

Очевидно, что условие (2.49) не может быть выполнено, поскольку каждое из слагаемых в его левой части неотрицательное.

Таким образом, модель формирования активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, построенная на основе одностадийной кинетической схемы формирования активных центров, не может описать экспериментальную зависимость $\mu_{\text{эксп}}$ от q даже на качественном уровне (то есть на уровне формы этой зависимости) ни при каких значениях K_1 и K_2 .

В случае двухстадийного формирования активных центров

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} &= [A]_0 \frac{(K_1K_{f1} - K_2K_{f2}) \left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1)K_{f1}q + (1 + K_2)K_{f2}(1 - q) \right)}{\left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1)K_{f1}q + (1 + K_2)K_{f2}(1 - q) \right)^2} - \\ &- [A]_0 \frac{((1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2})(K_1K_{f1}q + K_2K_{f2}(1 - q))}{\left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1)K_{f1}q + (1 + K_2)K_{f2}(1 - q) \right)^2} = \\ &= [A]_0 \frac{K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M])}{[M] \left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1)K_{f1}q + (1 + K_2)K_{f2}(1 - q) \right)^2}, \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\mu_{\text{расч}}}{dq^2} &= \frac{d}{dq} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} = -2[A]_0((1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2}) \times \\ &\times \frac{(K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M]))}{[M] \left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1)K_{f1}q + (1 + K_2)K_{f2}(1 - q) \right)^3}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Знаменатель в уравнении (2.45) всегда положительный, а числитель не зависит от q , поэтому зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q в случае двухстадийного формирования активных центров тоже не будет иметь точку минимума. Условие (2.47) будет выполняться только в том случае, когда числитель в уравнении (2.50) будет положительным, то есть, когда выполняется условие

$$K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) > K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M]),$$

$$\frac{K_1}{K_2} > \frac{K_{f2}(1 + K_{f1}[M])}{K_{f1}(1 + K_{f2}[M])}. \quad (2.52)$$

Знаменатель в уравнении (2.51) положительный, так как $1/[M] > 0$, а все остальные слагаемые в знаменателе, как минимум, неотрицательные для любого значения $0 < q < 1$. Поэтому условие (2.44) с учетом уравнения (2.51) эквивалентно следующему условию:

$$2[A]_0((1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2}) \times (K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M])) < 0. \quad (2.53)$$

Здесь знак «>» поменялся на знак «<», так как знак минус в условии (2.53) сократили за счет умножения левой и правой части этого условия на -1. Условие (2.53) эквивалентно следующей совокупности двух систем неравенств:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M]) > 0, \\ (1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2} < 0, \end{array} \right. \quad (2.54)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2} < 0, \\ K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M]) < 0, \end{array} \right. \quad (2.55)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1K_{f1}(1 + K_{f2}[M]) - K_2K_{f2}(1 + K_{f1}[M]) < 0, \\ (1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2} > 0. \end{array} \right. \quad (2.56)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + K_1)K_{f1} - (1 + K_2)K_{f2} > 0. \end{array} \right. \quad (2.57)$$

Здесь квадратной скобкой обозначена совокупность, то есть объединение множеств, являющихся решением неравенств, фигурной скобкой обозначена система, то есть пересечение множеств, являющихся решением неравенств.

Множества решений неравенств (2.52) и (2.56) не пересекаются. Поэтому рассмотрение множества решений системы неравенств (2.56) и (2.57) не имеет смысла (в области этих решений зависимость $\mu_{расч}$ от q убывает, а не возрастает). В оставшейся системе неравенств (2.54) и (2.55) неравенство (2.54) эквивалентно неравенству (2.52), а неравенство (2.55) упрощается до следующего неравенства:

$$\frac{K_{f1}}{K_{f2}} < \frac{1 + K_2}{1 + K_1}. \quad (2.58)$$

Таким образом, зависимость $\mu_{расч}$ от q , рассчитываемая по уравнению (2.42) и полученная из предположения, что формирование активных центров является двухстадийным, идентична по форме зависимости $\mu_{эсп}$ от q при одновременном выполнении следующих двух условий.

1. Зависимость $\mu_{расч}$ от q – возрастающая (неравенство (2.52)):

$$\frac{K_1}{K_2} > \frac{K_{f2}(1 + K_{f1}[M])}{K_{f1}(1 + K_{f2}[M])}$$

2. Зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q – выпуклая вниз (неравенство (2.58)):

$$\frac{1 + K_2}{1 + K_1} > \frac{K_{f1}}{K_{f2}}$$

Общее решение системы неравенств (2.52) и (2.58) найти достаточно сложно. Оно слишком громоздкое и за этой громоздкостью теряется физический смысл решения. Поэтому вместо общего решения системы неравенств (2.52) и (2.58), нашли все возможные асимптотические решения. Под асимптотическим решением системы неравенств (2.52) и (2.58) понимали решение этой системы, найденное не на всем множестве значений параметров $K_{f1} > 0$, $K_{f2} > 0$, $K_1 > 0$, $K_2 > 0$, а в отдельных подмножествах значений этих параметров. Для каждого параметра множество значений разбили на 2 подмножества, физический смысл которых легко интерпретировать.

1. $K_{f1}[M] \gg 1$ – равновесие адсорбции/десорбции бутадиена сдвинуто в сторону адсорбции, то есть бутадиен с высокой эффективностью адсорбируется центрами адсорбции.

2. $K_{f1}[M] \ll 1$ – равновесие адсорбции/десорбции бутадиена сдвинуто в сторону десорбции, то есть бутадиен с низкой эффективностью адсорбируется центрами адсорбции.

3. $K_{f2}[M] \gg 1$ – равновесие адсорбции/десорбции изопрена сдвинуто в сторону адсорбции, то есть изопрен с высокой эффективностью адсорбируется центрами адсорбции.

4. $K_{f2}[M] \ll 1$ – равновесие адсорбции/десорбции изопрена сдвинуто в сторону десорбции, то есть изопрен с низкой эффективностью адсорбируется центрами адсорбции.

5. $K_1 \gg 1$ – равновесие образования/распада связи атома Ti каталитической системы и атома C бутадиена сдвинуто в сторону образования этой связи, то есть бутадиен формирует стабильные активные центры.

6. $K_1 \ll 1$ – равновесие образования/распада связи атома Ti каталитической системы и атома С бутадиена сдвинуто в сторону распада этой связи, то есть бутадиен формирует нестабильные активные центры.

7. $K_2 \gg 1$ – равновесие образования/распада связи атома Ti каталитической системы и атома С изопрена сдвинуто в сторону образования этой связи, то есть изопрен формирует стабильные активные центры.

8. $K_2 \ll 1$ – равновесие образования/распада связи атома Ti каталитической системы и атома С изопрена сдвинуто в сторону распада этой связи, то есть изопрен формирует нестабильные активные центры.

Такие границы подмножеств значений параметров позволяют для каждого подмножества определить, каким слагаемым в суммах $1 + K_{f1}[M]$, $1 + K_{f2}[M]$, $1 + K_1$, $1 + K_2$ следует пренебречь, упростив тем самым неравенства (2.52) и (2.58) (такое преобразование далее называли асимптотическим преобразованием).

В результате все множество значений параметров $K_{f1} > 0$, $K_{f2} > 0$, $K_1 > 0$, $K_2 > 0$ разбили на 16 подмножеств, в некоторых из которых существуют асимптотические решения. Асимптотически преобразованные неравенства (2.52) и (2.58) для различных подмножеств значений параметров приведены в табл. 2.1.

В результате анализа асимптотически преобразованных неравенств (2.52) и (2.58) для всех 16 подмножеств установили, что асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58) существуют только в 7 подмножествах.

В подмножестве 2 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \gg 1$): из неравенства $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$ следует, что $K_1 \gg K_2$; из неравенства $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$ следует, что $K_1 \ll K_2$. Эти два неравенства являются взаимоисключающими, следовательно в подмножестве 2 асимптотических решений нет.

В подмножестве 3 ($K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \gg 1$): из неравенства $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$, следует, что $K_1 \gg K_2$; из неравенства $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$ следует, что $K_1 \ll K_2$. Эти два неравенства являются

взаимоисключающими, следовательно в подмножестве 3 асимптотических решений нет.

В подмножестве 4 ($K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \gg 1$): из неравенства $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$ следует, что $K_1/K_2 < K_{f2}/K_{f1}$, а это неравенство вместе с другим неравенством данного подмножества $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$ являются взаимоисключающими. Следовательно, в подмножестве 4 асимптотических решений нет.

В подмножестве 6 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \ll 1$): неравенство $1/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$ не выполняется ни при каких значениях параметров из данного подмножества. Следовательно, в подмножестве 6 асимптотических решений нет.

Таблица 2.1.

Асимптотически преобразованные неравенства (2.52) и (2.58) для различных подмножеств значений параметров $K_{f1} > 0$, $K_{f2} > 0$, $K_1 > 0$, $K_2 > 0$

Границы подмножества (стадия 1) / Границы подмножества (стадия 2)	$K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$	$K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$
$K_1 \gg 1$, $K_2 \gg 1$	подмножество 1 $K_1/K_2 > 1$, $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 2 $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$, $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 3 $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$, $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 4 $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$, $K_2/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$
$K_1 \gg 1$, $K_2 \ll 1$	подмножество 5 $K_1/K_2 > 1$, $1/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 6 $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$, $1/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 7 $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$, $1/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 8 $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$, $1/K_1 > K_{f1}/K_{f2}$
$K_1 \ll 1$, $K_2 \gg 1$	подмножество 9 $K_1/K_2 > 1$, $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 10 $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$, $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 11 $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$, $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 12 $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$, $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$
$K_1 \ll 1$, $K_2 \ll 1$	подмножество 13 $K_1/K_2 > 1$, $1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 14 $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$, $1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 15 $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$, $1 > K_{f1}/K_{f2}$	подмножество 16 $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$, $1 > K_{f1}/K_{f2}$

В подмножестве 9 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \gg 1$): неравенство $K_1/K_2 > 1$ не выполняется ни при каких значениях параметров из данного подмножества. Следовательно, в подмножестве 9 асимптотических решений нет.

В подмножестве 10 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \gg 1$): из неравенства $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$ следует, что $K_{f2}[M] > K_{f1}[M]/K_2$. Это неравенство вместе с другим неравенством $K_1/K_2 > K_{f2}[M]$ формирует систему $K_1/K_2 > K_{f2}[M] > K_{f1}[M]/K_2$, которая не имеет решения, так как $K_{f1}[M] \gg 1$, а $K_1 \ll 1$. Следовательно, в подмножестве 10 асимптотических решений нет.

В подмножестве 11 ($K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \gg 1$): неравенство $K_1/K_2 > 1/(K_{f1}[M])$ не выполняется ни при каких значениях параметров из данного подмножества. Следовательно, в подмножестве 11 асимптотических решений нет.

В подмножестве 12 ($K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \gg 1$): из неравенства $K_2 > K_{f1}/K_{f2}$ следует, что $1/K_2 < K_{f2}/K_{f1}$. Это неравенство вместе с другим неравенством $K_1/K_2 > K_{f2}/K_{f1}$ формирует систему $1/K_2 < K_{f2}/K_{f1} < K_1/K_2$, которая не имеет решения, так как $K_1 \ll 1$. Следовательно, в подмножестве 12 асимптотических решений нет.

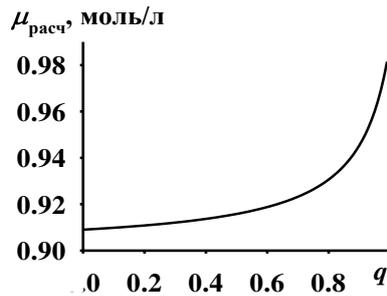
В подмножестве 14 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \ll 1$): неравенство $1 > K_{f1}/K_{f2}$ не выполняется ни при каких значениях параметров из данного подмножества. Следовательно, в подмножестве 14 асимптотических решений нет.

Для всех остальных подмножеств предложили частные асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58) (табл. 2.2) – пример конкретных значений параметров K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2 , удовлетворяющих этим неравенствам. На рис. 2.2 показаны зависимости $\mu_{расч}$ от q , соответствующие этим частным асимптотическим решениям.

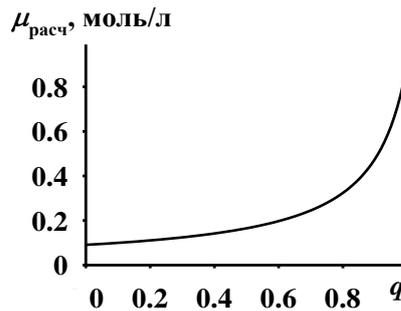
Таблица 2.2

Частные асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58) для различных подмножеств значений параметров $K_{f1} > 0, K_{f2} > 0, K_1 > 0, K_2 > 0$ при $[M] = 1.5$ моль/л

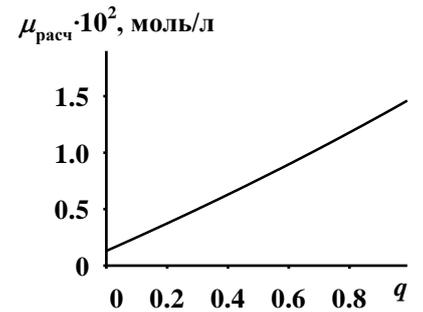
Границы подмножества	$K_{f1}[M] \gg 1, K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \gg 1, K_{f2}[M] \ll 1$	$K_{f1}[M] \ll 1, K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \ll 1, K_{f2}[M] \ll 1$
$K_1 \gg 1, K_2 \gg 1$	$K_{f1} = 10^1$ л/моль, $K_{f2} = 10^3$ л/моль, $K_1 = 10^2,$ $K_2 = 10^1$	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \gg 1, K_2 \ll 1$	$K_{f1} = 10^1$ л/моль, $K_{f2} = 10^3$ л/моль, $K_1 = 10^1,$ $K_2 = 10^{-1}$	нет решения	$K_{f1} = 10^{-2}$ л/моль, $K_{f2} = 10^2$ л/моль, $K_1 = 10^3,$ $K_2 = 10^{-2}$	$K_{f1} = 10^{-3}$ л/моль, $K_{f2} = 10^{-1}$ л/моль, $K_1 = 10^1,$ $K_2 = 10^{-2}$
$K_1 \ll 1, K_2 \gg 1$	нет решения	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \ll 1, K_2 \ll 1$	$K_{f1} = 10^1$ л/моль, $K_{f2} = 10^2$ л/моль, $K_1 = 10^{-1},$ $K_2 = 10^{-2}$	нет решения	$K_{f1} = 10^{-1}$ л/моль, $K_{f2} = 10^2$ л/моль, $K_1 = 10^{-1},$ $K_2 = 10^{-2}$	$K_{f1} = 10^{-2}$ л/моль, $K_{f2} = 10^{-1}$ л/моль, $K_1 = 10^{-1},$ $K_2 = 10^{-3}$



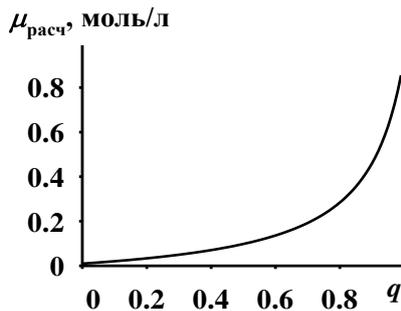
(1)



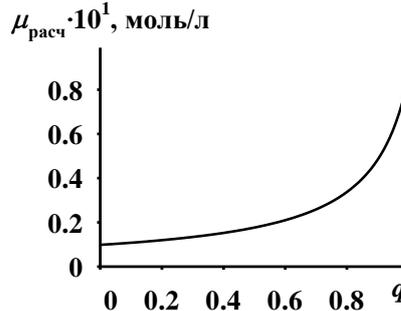
(5)



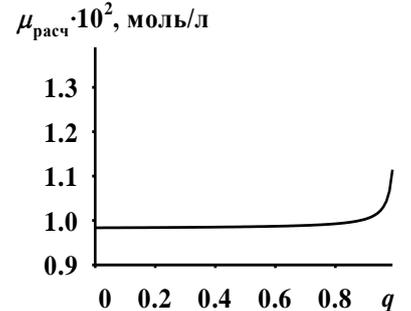
(8)



(7)

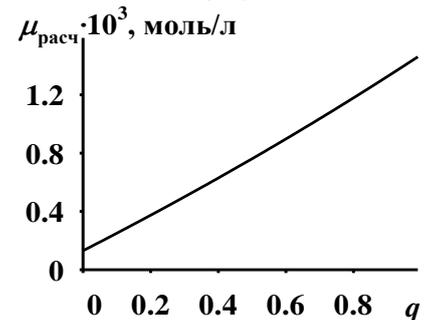


(13)



(15)

Рис. 2.2. Зависимости $\mu_{\text{расч}}$ от q , соответствующие частным асимптотическим решениям (числа в скобках соответствуют номерам подмножества параметров из табл. 2.1)



(16)

2.4 Установление точных количественных значений кинетических параметров процесса формирования активных центров

Частные асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58) из табл. 2.2, обеспечивающие качественное соответствие форм зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q , использовали в качестве начальных приближений для решения обратной задачи поиска частных асимптотических решений неравенств (2.52) и (2.58), обеспечивающих количественное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q . Обратную задачу решали с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0. В ходе решения обратной задачи минимизировали следующую функцию:

$$F = (\mu_{\text{эксп}} - \mu_{\text{расч}})^2 \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2} + 10^r \left((\lg K_1)^2 + (\lg K_2)^2 + \left(\lg \frac{K_{f1}}{\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}} \right)^2 + \left(\lg \frac{K_{f2}}{\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}} \right)^2 \right), \quad (2.59)$$

где второе слагаемое – это регуляризирующее слагаемое (r – регуляризирующий коэффициент). Предварительно зависимость (2.42) представили в виде:

$$\mu_{\text{расч}} = \frac{10^{X_1} 10^{X_{f1}} q + 10^{X_2} 10^{X_{f2}} (1 - q)}{(1 + 10^{X_1}) 10^{X_{f1}} q + (1 + 10^{X_2}) 10^{X_{f2}} (1 - q) + \frac{1}{[M]}} 10^{X_0},$$

где $X_0 = \lg[A]_0$, $X_{f1} = \lg(K_{f1}/(\text{Л}/\text{моль}))$, $X_{f2} = \lg(K_{f2}/(\text{Л}/\text{моль}))$, $X_1 = \lg K_1$, $X_2 = \lg K_2$.

Таким образом, при минимизации функции (2.54) варьировали параметры X_0 , X_{f1} , X_{f2} , X_1 , X_2 . Такое представление зависимости (2.42) позволило, во-первых, искать минимум функции (2.59) в области физически обоснованных значений $[A]_0 > 0$, $K_{f1} > 0$, $K_{f2} > 0$, $K_1 > 0$, $K_2 > 0$ и, во-вторых, перебирать не значения параметров $[A]_0$, K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2 , а порядки этих значений, то есть искать значения $[A]_0$, K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2 в очень широких пределах. Так как поиск $[A]_0$, K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2 шел в широких пределах, то, чтобы не получать неадекватно больших или низких значений X_0 , X_{f1} , X_{f2} , X_1 , X_2 (например, ± 1000), в функцию (2.59) ввели регуляризирующее

слагаемое. Цель регуляризующего слагаемого – отсеивать неадекватные решения. То есть, чем дальше значения $X_0, X_{f1}, X_{f2}, X_1, X_2$ от нуля, тем меньше вероятность получить эти значения в качестве решения. Опытным путем установили, что для данной задачи следует принимать $r = -9$ (это значение перебирали с шагом в 1). При более низком значении r значения $X_0, X_{f1}, X_{f2}, X_1, X_2$, найденные в результате минимизации функции (2.59), получались неадекватно завышенными или заниженными. При более высоком значении r вклад регуляризующего слагаемого в значение функции (2.59) становился слишком большим, и возможность минимизации первого слагаемого этой функции терялась. Таким образом, результат минимизации функции (2.59) является регуляризованным, или, проще говоря, упорядоченным. Этот результат получен не чисто математически, но в него внесена упорядоченность, продиктованная априорным химическим знанием.

Минимизацию функции (2.59) провели в двух вариантах.

Вариант 1. В качестве начальных приближений использовали частные асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58) из табл. 2.2. Начальное приближение для X_0 варьировали от -4 до -2. Ограничения на значения X_{f1}, X_{f2}, X_1, X_2 не вводили, то есть значения X_{f1}, X_{f2}, X_1, X_2 из одного подмножества решений могли перейти в другое подмножество решений.

Вариант 2. Этот вариант отличался от варианта 1 тем, что при минимизации функции (2.59) на значения X_{f1}, X_{f2}, X_1, X_2 вводили такие ограничения, чтобы решение не выходило за границу подмножества, в котором лежит начальное приближение.

В результате минимизации функции (2.59) по варианту 1 при всех начальных приближениях нашли один и тот же минимум в подмножестве решений 7. Это глобальный минимум ($F = 4.42 \cdot 10^{-9}$).

В результате минимизации функции (2.59) по варианту 2:

1. в подмножествах 1, 8, 15, 16 не нашли решений, обеспечивающих количественно точное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q (именно не нашли, так как возможно они есть, если взять другие начальные приближения в рамках этих подмножеств);

2. в подмножествах 5 и 13 нашли локальные минимумы ($F = 2.81 \cdot 10^{-8}$ и $F = 1.54 \cdot 10^{-8}$ соответственно);

3. в подмножестве 7 не нашли локального минимума (!), несмотря на то, что глобальный минимум, найденный при минимизации функции (2.59) по варианту 1, находится в подмножестве 7 (вероятно, это связано с тем, что в процессе реализации алгоритма оптимизации при поиске глобального минимума значения X_{f1} , X_{f2} , X_1 , X_2 , первоначально находящиеся в подмножестве 7, выходят из него, а затем заново входят в это подмножество; это подтверждает идею о том, что решения в подмножествах 1, 8, 15, 16 могут существовать, но они могли быть не найдены при выбранных начальных приближениях).

Частные асимптотические решения (значения $[A]_0$, K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2), обеспечивающие количественное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q , приведены в табл. 2.3. Зависимости $\mu_{\text{расч}}$ от q , соответствующие частным асимптотическим решениям, которые обеспечивают количественно точное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q , приведены на рис. 2.3.

Таким образом, согласно проведенному анализу, можно заключить, что в процессе формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ может существовать одна из следующих качественных картин.

1. Молекулы мономеров легко адсорбируются на поверхности частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, активные центры, формируемые молекулами бутадиена, – стабильные (то есть связь атома Ti каталитической системы и атома C бутадиена устойчивая), активные центры, формируемые молекулами изопрена, – нестабильные (то есть связь атома Ti каталитической системы и атома C изопрена неустойчивая). Это описание соответствует подмножеству 5 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \ll 1$).

2. Молекулы изопрена адсорбируются легко, молекулы бутадиена адсорбируются тяжело, активные центры, формируемые бутадиеном – стабильные, активные центры, формируемые изопреном – нестабильные. Это соответствует подмножеству 7 ($K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \gg 1$, $K_2 \ll 1$).

Частные асимптотические решения неравенств (2.52) и (2.58), обеспечивающие количественно точное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q и $\mu_{\text{расч}}$ от q , для различных подмножеств значений параметров $K_{f1} > 0, K_{f2} > 0, K_1 > 0, K_2 > 0$ при $[M] = 1.5$ моль/л

Границы подмножества	$K_{f1}[M] \gg 1,$ $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \gg 1,$ $K_{f2}[M] \ll 1$	$K_{f1}[M] \ll 1,$ $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \ll 1,$ $K_{f2}[M] \ll 1$
$K_1 \gg 1,$ $K_2 \gg 1$	качественное решение есть, количественное решение не найдено	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \gg 1,$ $K_2 \ll 1$	$[A]_0 = 10^{-3.85}$ моль/л (способ 1*) $[A]_0 = 10^{-3.55}$ моль/л (способ 2) $K_{f1} = 10^{1.18}$ л/моль $K_{f2} = 10^{3.16}$ л/моль, $K_1 = 10^{1.18},$ $K_2 = 10^{-1.17}$ локальный минимум $F = 2.81 \cdot 10^{-8}$	нет решения	$[A]_0 = 10^{-3.57}$ моль/л (способ 1) $[A]_0 = 10^{-3.43}$ моль/л (способ 2) $K_{f1} = 10^{-0.31}$ л/моль, $K_{f2} = 10^{0.91}$ л/моль, $K_1 = 10^{0.25},$ $K_2 = 10^{-1.07}$ глобальный минимум $F = 4.42 \cdot 10^{-9}$	качественное решение есть, количественное решение не найдено
$K_1 \ll 1,$ $K_2 \gg 1$	нет решения	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \ll 1,$ $K_2 \ll 1$	$[A]_0 = 10^{-2.66}$ моль/л (способ 1) $[A]_0 = 10^{-2.53}$ моль/л (способ 2) $K_{f1} = 10^{1.18}$ л/моль, $K_{f2} = 10^{2.16}$ л/моль, $K_1 = 10^{-1.18},$ $K_2 = 10^{-2.16}$ локальный минимум $F = 1.54 \cdot 10^{-8}$	нет решения	качественное решение есть, количественное решение не найдено	качественное решение есть, количественное решение не найдено

* проведение сополимеризации по способу 1 и по способу 2 описано в разделе 1.8.

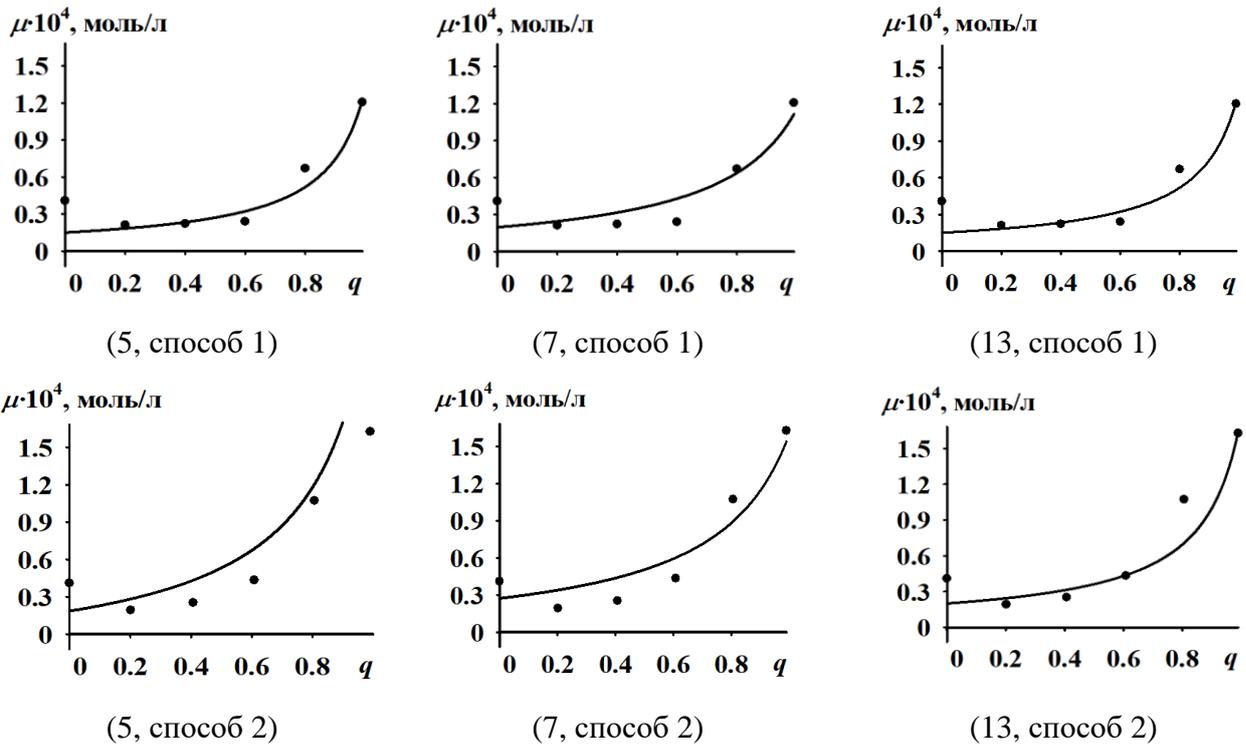


Рис. 2.3. Зависимости $\mu_{\text{расч}}$ от q , соответствующие частным асимптотическим решениям, которые обеспечивают количественно точное совпадение зависимостей $\mu_{\text{эксп}}$ от q (точки) и $\mu_{\text{расч}}$ от q (линии); в скобках указаны номера подмножества параметров из табл. 2.1 и способ приготовления каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$

3. Молекулы мономеров адсорбируются легко, но формируют нестабильные активные центры, стабильность активных центров, формируемых бутадиеном, должна быть выше, чем стабильность активных центров, формируемых изопреном. Это описание соответствует подмножеству 13 ($K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$, $K_1 \ll 1$, $K_2 \ll 1$).

Все найденные решения объединяет то, что молекулы изопрена должны лучше адсорбироваться на поверхности частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, чем молекулы бутадиена, но при этом молекулы бутадиена должны образовывать более стабильные активные центры, чем молекулы изопрена.

Следует также отметить, что построенная модель двухстадийного формирования активных центров ни при каких условиях не смогла описать наличие точки минимума экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q . Поиск

причин этого феномена является перспективным направлением дальнейшего исследования. Среди возможных причин можно отметить следующие.

1. Расклинивающий эффект растущих цепей сополимера, который приводит к диспергированию частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$. Экспериментально установлено, что зависимость размеров частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ от q тоже имеет точку минимума [46, 97].

2. Отличие реального процесса адсорбции бутадиена и изопрена от процесса, описываемого теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [113]. Это отличие может иметь следующие причины.

2.1. Изначальная неоднородность поверхности частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ (различные грани кристаллов имеют разные свойства, кристаллы имеют дефекты). В рамках модели формирования активных центров это означает, что константы равновесия K_{f1} и K_{f2} будут функциями от концентрации адсорбированных молекул бутадиена и изопрена; в классических теоретических моделях, называемых изотермами адсорбции и связывающих долю занятых центров адсорбции с давлением адсорбируемого газа, это приводит к зависимости константы адсорбции от давления адсорбируемого газа, при этом адсорбция описывается не изотермой Ленгмюра, где константа адсорбции постоянна [113], а, например, изотермами Фрейндлиха [114], Зельдовича [115], Сипса [116, 117].

2.2. Индуцированная неоднородность поверхности частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ (теплота адсорбции зависит от количества адсорбированных молекул мономеров на поверхности частиц $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, что указывает на взаимодействие адсорбированных молекул между собой [113]). Для описания индуцированной неоднородности модель формирования активных центров $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ должна учитывать изменение энергии связывания адсорбированных молекул от их количества за счет адсорбат-адсорбатных взаимодействий. К таким моделям относится модель Изинга (слой адсорбированных молекул соответствует двумерной модели решетчатого газа), учитывающая взаимодействия между молекулами в ячейках решетки [118]. Модель Изинга является замкнутой в

приближении Брэгга-Вильямса, которое заключается в том, что энергия взаимодействия ближайших адсорбированных молекул оценивается так, как если бы молекулы распределялись между центрами адсорбции случайным образом, то есть эта энергия оценивается как средняя энергия взаимодействия [119]. Адсорбат-адсорбат-адсорбентные взаимодействия также учитываются в изотерме Фаулера-Гуггенхайма [120, 121]. Также к моделям, описывающим индуцированную неоднородность поверхности частиц, относится модель Кинга [113].

2.3. Адсорбция является многоцентровой. В этом случае для адсорбции молекулы бутадиена и молекулы изопрена могут потребоваться разные количества центров адсорбции. Более компактные в этом отношении молекулы могут адсорбироваться в промежутках между более громоздкими. Такая адсорбция описывается полуконкурентной моделью [122].

2.4. Зависимость скорости адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества, то есть существование различных режимов адсорбции (при низких концентрациях ориентация адсорбируемых молекул относительно поверхности твердых частиц одна, при высоких концентрациях – другая) [113].

Чтобы модель формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ по двухстадийному механизму смогла описать наличие точки минимума на экспериментальной зависимости $\mu_{\text{экср}}$ от q , уравнение (2.42) модифицировали следующим образом:

$$\mu_{\text{расч}} = (1 + aq + bq^2) \frac{K_1 K_{f1} q + K_2 K_{f2} (1 - q)}{(1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0, \quad (2.60)$$

где множитель $(1 + aq + bq^2)$ является поправочным коэффициентом, который учитывает влияние на процесс формирования активных центров факторов, несвязанных с протеканием стадий (2.31)-(2.34). К таким факторам может относиться, например, диспергирование частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ под воздействием растущих цепей сополимера или же зависимость концентрации центров адсорбции (потенциальных активных центров) от q .

Экспериментально в работе [46] установлено, что μ_{00}^q не зависит от турбулентности реакционной смеси при формировании активных центров при $q = 0$, а при $q \neq 0$ – зависит, поэтому в множителе $(1 + aq + bq^2)$ первое слагаемое постоянно и равно 1, а коэффициенты в слагаемых, зависящих от q , должны меняться при изменении турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования. Используя оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0, подобрали следующие коэффициенты уравнения (2.55), при которых это уравнение наиболее точно воспроизводит экспериментальные точки на рис. 2.3:

$$[A]_0 = 10^{-3.53} \text{ моль/л (способ 1)}, [A]_0 = 10^{-3.44} \text{ моль/л (способ 2)},$$

$$K_{f1} = 10^{-0.20} \text{ л/моль}, K_{f2} = 10^{0.45} \text{ л/моль}, K_1 = 10^{0.06}, K_2 = 10^{-0.99},$$

$$a = -2.23, \quad b = 3.16.$$

На основе значений $\mu_{\text{расч}}$, рассчитанных по уравнению (2.60), могут быть определены начальные концентрации активных центров всех типов $\mu_{2100}, \mu_{2200}, \mu_{3100}, \mu_{3200}$.

Из уравнения

$$\mu_{\text{расч}} = \mu_{2100} + \mu_{2200} + \mu_{3100} + \mu_{3200}$$

и уравнений (2.7), (2.10) и (2.14), получили следующие уравнения для этого расчета:

$$\mu_{2100} = \frac{S_2 \frac{q}{k_{p211}} \mu_{\text{расч}}}{\left(\frac{q}{k_{p211}} + \frac{1-q}{k_{p222}}\right) S_2 + \left(\frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}}\right) S_3}, \quad (2.61)$$

$$\mu_{2200} = \frac{S_2 \frac{1-q}{k_{p222}} \mu_{\text{расч}}}{\left(\frac{q}{k_{p211}} + \frac{1-q}{k_{p222}}\right) S_2 + \left(\frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}}\right) S_3}, \quad (2.62)$$

$$\mu_{3100} = \frac{S_3 \frac{q}{k_{p311}} \mu_{\text{расч}}}{\left(\frac{q}{k_{p211}} + \frac{1-q}{k_{p222}}\right) S_2 + \left(\frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}}\right) S_3}, \quad (2.63)$$

$$\mu_{3200} = \frac{S_3 \frac{1-q}{k_{p322}} \mu_{\text{расч}}}{\left(\frac{q}{k_{p211}} + \frac{1-q}{k_{p222}}\right) S_2 + \left(\frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}}\right) S_3}. \quad (2.64)$$

Теоретически описано влияние состава реакционной смеси, характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси q , в сополимеризации бутадиена и изопрена на концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Теоретическое описание построили по следующему алгоритму.

1. На основе экспериментальных значений скорости сополимеризации из работ [46, 97] и известных значений констант скоростей роста цепи [110, 111] и констант сополимеризации [46, 97] рассчитали концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при различных значениях q . Экспериментальная зависимость μ от q имеет следующие особенности: 1. минимальная концентрация активных центров μ соответствует некоторому значению q в диапазоне $q = 0.2-0.6$, концентрация активных центров μ преимущественно возрастает с увеличением концентрации бутадиена в реакционной смеси. 2. Зависимость μ от q – нелинейная ($\frac{d^2\mu_{\text{расч}}}{dq^2} > 0$).

2. Записали уравнения кинетической модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Уравнения кинетической модели записали по закону действующих масс на основе теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для двух вариантов механизма формирования активных центров: одностадийного механизма и двухстадийного механизма (физическая стадия – адсорбция, химическая стадия – формирование связи Ti-C). Процесс адсорбции молекул бутадиена и изопрена на поверхности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ считали конкурентным. Уравнение, выражающее теоретическую зависимость μ от q , получили в результате

аналитического решения системы уравнений кинетической модели при условии возникновения равновесия во всех стадиях процесса формирования активных центров.

3. Выполнили анализ полученного уравнения. В результате этого анализа установили, что кинетическая модель, построенная на основе одностадийной кинетической схемы, не может описать экспериментальную зависимость μ от q , имеющую выпуклость вниз. Аналогичная кинетическая модель, построенная на основе двухстадийного механизма, удовлетворительно описывает эту экспериментальную зависимость (за исключением существования минимальной концентрации активных центров μ).

4. Установили области значений кинетических параметров процесса формирования активных центров, при которых теоретическая зависимость μ от q воспроизводит соответствующую экспериментальную зависимость на количественном и качественном уровне. На качественном уровне это происходит при условии, что изопрен должен адсорбироваться лучше, чем бутадиен, но при этом бутадиен должен образовывать более стабильные активные центры, чем изопрен. На количественном уровне это обеспечивается любым из трех найденных в данной работе наборов констант скоростей равновесия стадий формирования активных центров.

Результаты, полученные в главе 2, могут быть обобщены на другие гетерогенные каталитические системы бинарной сополимеризации. В главе 2 впервые на примере кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена показано, что форма зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации (характеризуемого мольной долей одного из мономеров в мономерной смеси) связана с механизмом формирования их активных центров следующим образом:

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вверх, то она описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме (активный центр образуется напрямую в результате взаимодействия центра адсорбции с молекулой мономера);

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вниз, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме, но описывается кинетической моделью, основанной на двухстадийном механизме (первая стадия – физическая адсорбция молекул мономеров на поверхности частиц каталитической системы, вторая стадия – образование химической связи между молекулой мономера и поверхностью частиц каталитической системы);

- если эта зависимость немонотонная, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном или двухстадийном механизмах.

Полученные результаты обладают теоретической значимостью, так как развивают представления о процессах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта, используемых в процессах сополимеризации. Полученные результаты позволят в дальнейшем делать выводы о сложности механизма формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта, исходя из формы экспериментальной зависимости μ от q (и, соответственно, исходя из формы экспериментальной зависимости W от q).

Поскольку точность кинетической модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ признана удовлетворительной, с ее использованием проведены вычислительные эксперименты, интерпретация результатов которых представлена в главе 4.

Результаты, представленные в главе 2 диссертации, опубликованы в статье [123] и тезисах докладов конференций [124-126].

ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$

В главе 3 описано решение 2-ой задачи диссертации. В этой главе представлены следующие результаты данного диссертационного исследования.

1. Построение кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена, учитывающей полицентровость каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и временную динамику изменения концентраций ее активных центров различных типов.

2. Верификация кинетической модели на основе экспериментальных данных о кинетике сополимеризации бутадиена и изопрена.

3.1 Вывод уравнений кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$

Кинетическую схему для построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена записали согласно информации из работ [46, 97] о количестве типов активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, функционирующих в этой сополимеризации. В работах [46, 97] в результате решения обратной задачи молекулярно-массового распределения сополимера установили, что в сополимеризации бутадиена и изопрена функционируют активные центры максимум 4-х типов, отличающиеся строением и, как следствие, значениями констант скоростей реакций, которые на них протекают. Количество типов активных центров зависит от состава реакционной смеси, характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси q . При $q = 0.9-1$ функционируют активные центры всех 4-х типов, при $q = 0.8$ функционируют активные центры 1-го, 2-го и 3-го типов, при $q \leq 0.6$ функционируют только активные центры 2-го и 3-го типов, то есть, по-видимому, активные центры 1-го и 4-го типов деактивируются молекулами изопрена.

Независимо от q масса полимерных цепей гомополимеров или сополимера бутадиена и изопрена, полученных на активных центрах 2-го и 3-го типов, значительно больше, чем масса полимерных цепей, полученных на активных центрах 1-го и 4-го типов. Это дало основание не учитывать центры 1-го и 4-го типов в кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена при $q < 1$, что позволило значительно снизить количество неизвестных значений констант скоростей реакций сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$. Например, при учете активных центров только 2-го и 3-го типов кинетическая модель имеет 8 констант скоростей реакций роста цепи (по 4 константы скорости для каждого активного центра, из них 2 константы скорости неперекрестного роста цепи и 2 константы скорости перекрестного роста цепи), а при учете активных центров всех 4-х типов кинетическая модель имеет 16 констант скоростей реакций роста цепи.

Также при построении кинетической модели опирались на теоретические результаты из работ [110, 111]. В работе [111] построили кинетическую модель гомополимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$. В работе [110] построили кинетическую модель гомополимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$. Классическим представлением о реакционной способности соединений в гомополимеризации и сополимеризации является модель концевого звена [127], согласно которой константы скоростей реакций с участием растущих цепей определяются типом концевого звена растущих цепей. Поэтому на основании модели концевого звена константы скоростей реакций роста цепи в процессах гомополимеризации бутадиена и изопрена, установленные в работах [110, 111], использовали в данной работе для расчета скоростей неперекрестного роста цепи в сополимеризации бутадиена и изопрена. Уравнения кинетической модели записали на основе реакций (2.1)-(2.5).

Сначала уравнения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ записали относительно концентраций низкомолекулярных (M_1, M_2, C) и

высокомолекулярных (R_{xy}, P) компонентов реакционной смеси (расшифровка обозначений в уравнениях (3.1)-(3.9) приведена под уравнениями (2.1)-(2.5)).

$$\frac{d[R_x(0,0)]}{dt} = k_{Cx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [C] + k_{Cx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [C] - \quad (3.1)$$

$$-k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] - k_{px22}[R_x(0,0)][M_2],$$

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] - k_{px11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [M_1] - \quad (3.2)$$

$$-k_{px21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [M_1] - k_{Mx11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [M_1] -$$

$$-k_{Mx21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [M_1],$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{px22}[R_x(0,0)][M_2] - k_{px12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [M_2] - \quad (3.3)$$

$$-k_{px22} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [M_2] - k_{Mx12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [M_2] -$$

$$-k_{Mx22} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [M_2],$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{Cx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [C] - k_{Cx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [C], \quad (3.4)$$

$$\frac{d[R_{x1}(1,0)]}{dt} = k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] - k_{px11}[R_{x1}(1,0)][M_1] -$$

$$-k_{px12}[R_{x1}(1,0)][M_2] + k_{Mx11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)] [M_1] -$$

$$-k_{Mx11}[R_{x1}(1,0)][M_1] - k_{Mx12}[R_{x1}(1,0)][M_2] +$$

$$+k_{Mx21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n,m)] [M_1] - k_{Cx1}[R_{x1}(1,0)][C] - k_{tx1}[R_{x1}(1,0)] - \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1} [R_{x1}(1,0)] + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1} [R_{w1}(1,0)], \\
\frac{d[R_{x1}(n,m)]}{dt} & = -k_{px11} [R_{x1}(n,m)][M_1] + k_{px11} [R_{x1}(n-1,m)][M_1] + \\
& + k_{px21} [R_{x2}(n-1,m)][M_1] - k_{px12} [R_{x1}(n,m)][M_2] - \\
& - k_{Mx11} [R_{x1}(n,m)][M_1] - k_{Mx12} [R_{x1}(n,m)][M_2] - k_{Cx1} [R_{x1}(n,m)][C] - \\
& - k_{tx1} [R_{x1}(n,m)] - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1} [R_{x1}(n,m)] + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1} [R_{w1}(n,m)], \\
& n = 1, 2, \dots, m = 0, 1, \dots,
\end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[R_{x2}(0,1)]}{dt} & = k_{px22} [R_x(0,0)][M_2] - k_{px21} [R_{x2}(0,1)][M_1] - \\
& - k_{px22} [R_{x2}(0,1)][M_2] + k_{Mx12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n,m)][M_2] - \\
& - k_{Mx21} [R_{x2}(0,1)][M_1] + k_{Mx22} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x2}(n,m)][M_2] - \\
& - k_{Mx22} [R_{x2}(0,1)][M_2] - k_{Cx2} [R_{x2}(0,1)][C] - k_{tx2} [R_{x2}(0,1)] - \\
& - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2} [R_{x2}(0,1)] + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2} [R_{w2}(0,1)], \\
& n = 0, 1, \dots, m = 1, 2, \dots,
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[R_{x2}(n,m)]}{dt} & = -k_{px21} [R_{x2}(n,m)][M_1] + k_{px12} [R_{x1}(n,m-1)][M_2] + \\
& + k_{px22} [R_{x2}(n,m-1)][M_2] - k_{px22} [R_{x2}(n,m)][M_2] - \\
& - k_{Mx21} [R_{x2}(n,m)][M_1] - k_{Mx22} [R_{x2}(n,m)][M_2] - k_{Cx2} [R_{x2}(n,m)][C] - \\
& - k_{tx2} [R_{x2}(n,m)] - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2} [R_{x2}(n,m)] + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2} [R_{w2}(n,m)], \\
& n = 0, 1, \dots, m = 1, 2, \dots,
\end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P(n,m)]}{dt} & = k_{Mx11} [R_{x1}(n,m)][M_1] + k_{Mx12} [R_{x1}(n,m)][M_2] + \\
& + k_{Mx21} [R_{x2}(n,m)][M_1] + k_{Mx22} [R_{x2}(n,m)][M_2] + k_{Cx1} [R_{x1}(n,m)][C] + \\
& + k_{Cx2} [R_{x2}(n,m)][C] + k_{tx1} [R_{x1}(n,m)] + k_{tx2} [R_{x2}(n,m)], \\
& n = 0, 1, \dots, m = 0, 1, \dots,
\end{aligned} \tag{3.9}$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, m = 0, 1, 2, \dots$$

Уравнения (3.6), (3.8) и (3.9) записаны для произвольных количеств бутадиеновых и изопреновых звеньев в цепи (n и m соответственно). Диапазоны изменений значений n и m для каждого уравнения указаны после этих уравнений. В уравнении (3.6) n начинается с 1, а m с 0, поскольку, если растущая сополимерная цепь R_{x1} имеет концевое бутадиеновое звено, то минимальное значение количества бутадиеновых звеньев в этой цепи $n = 1$. В уравнении (3.8) n начинается с 0, а m с 1, поскольку, если растущая сополимерная цепь R_{x2} имеет концевое изопреновое звено, то минимальное значение количества изопреновых звеньев в этой цепи $m = 1$. В уравнении (3.9) и n , и m начинаются с 0, поскольку концевое звено произвольной неактивной сополимерной цепи может быть любого типа и это не накладывает никаких ограничений на значения n и m . Так как степень полимеризации сополимера при кинетическом моделировании условно сверху ничем не ограничена, то максимальных значений n и m в уравнениях (3.6), (3.8) и (3.9) не существует (полагали, что они равны бесконечности). Следовательно, система уравнений (3.1)-(3.9) содержит бесконечное число уравнений и поэтому она не может быть численно решена без дальнейших преобразований. Система уравнений (3.1)-(3.9) может быть превращена в систему с конечным числом уравнений путем суммирования этих уравнений. То есть в рамках новой системы функциями, зависящими от времени, будут не концентрации высокомолекулярных компонентов реакционной смеси R и P с различными m и n , а бесконечные суммы концентраций R и P по всем m и n . Однако, чтобы при суммировании уравнений не потерялась информация о зависимости концентраций R и P от m и n (то есть фактически информация о молекулярно-массовом распределении сополимера бутадиена и изопрена и его составе), суммирование нужно проводить особым образом – с использованием производящих функций.

Уравнения (3.1)-(3.9) переписали с применением следующих производящих функций¹⁰:

$$\Phi_{x1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)], \quad (3.10)$$

$$\Phi_{x2} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)], \quad (3.11)$$

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [P(n, m)], \quad (3.12)$$

где $x = 1, 2, 3, 4$ – номер типа активных центров, s и p – фиктивные переменные, которые используются только для математических преобразований и не имеют физического смысла.

Производные производящих функций (3.10)-(3.12) по времени рассчитали следующим образом:

$$\frac{d\Phi_{x1}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m \frac{d[R_{x1}(n, m)]}{dt},$$

$$\frac{d\Phi_{x2}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m \frac{d[R_{x2}(n, m)]}{dt},$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [P(n, m)] \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m \frac{d[P(n, m)]}{dt}.$$

Поскольку $\frac{d[R_{x1}(n, m)]}{dt}$, $\frac{d[R_{x2}(n, m)]}{dt}$, $\frac{d[P(n, m)]}{dt}$ определяются по уравнениям (3.6),

(3.8), (3.9), справедливы следующие уравнения:

$$\frac{d\Phi_{x1}}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m \frac{d[R_{x1}(n, m)]}{dt} = k_{px11} s [R_x(0, 0)] [M_1] - \quad (3.13)$$

¹⁰ Производящая функция – это формальная сумма степенного ряда, используемая для компактной записи коэффициентов степенного ряда и позволяющая рассчитывать эти коэффициенты или их статистические суммы. В уравнениях (3.10)-(3.11) коэффициентами степенного ряда являются концентрации $[R_{x1}(n, m)]$, $[R_{x2}(n, m)]$, $[P(n, m)]$ соответственно [Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко. – Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2014. – 228 с.]

$$\begin{aligned}
& -k_{px11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_1] - \\
& +k_{px11} s \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n-1} p^m [R_{x1}(n-1, m)] [M_1] + \\
& +k_{px21} s \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^{n-1} p^m [R_{x2}(n-1, m)] [M_1] - \\
& -k_{px12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_2] - k_{Mx11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_1] - \\
& -k_{Mx12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_2] - k_{Cx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [C] - \\
& -k_{tx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] + \\
& + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{w1}(n, m)] + k_{Mx11} s \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n, m)] [M_1] + \\
& +k_{Mx21} s \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n, m)] [M_1], \\
\frac{d\Phi_{x2}}{dt} & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m \frac{d[R_{x2}(n, m)]}{dt} = k_{px11} p [R_x(0,0)] [M_2] - \\
& -k_{px21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_1] + \\
& +k_{px12} p \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^{m-1} [R_{x1}(n, m-1)] [M_2] + \\
& +k_{px22} p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} s^n p^{m-1} [R_{x2}(n, m-1)] [M_2] - \\
& -k_{px22} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_2] - k_{Mx21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_1] -
\end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned}
& -k_{Mx22} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_2] - k_{Cx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [C] - \\
& -k_{tx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] + \\
& + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{w2}(n, m)] + k_{Mx22} p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n, m)] [M_2] + \\
& + k_{Mx12} p \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n, m)] [M_2], \\
\frac{d\Phi}{dt} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m \frac{d[P(n, m)]}{dt} = k_{Mx11} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_1] + \\
& + k_{Mx12} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [M_2] + k_{Mx21} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_1] + \\
& + k_{Mx22} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [M_2] + k_{Cx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] [C] + \\
& + k_{Cx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] [C] + k_{tx1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] + \\
& + k_{tx2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)].
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Для дальнейшего преобразования уравнений (3.13)-(3.15) использовали следующие уравнения:

1. обратные преобразования:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] = \Phi_{x1}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] = \Phi_{x2},$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [P(n, m)] = \Phi,$$

$$s \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^{n-1} p^m [R_{x1}(n-1, m)] = s \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] = s \Phi_{x1},$$

$$p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} s^n p^{m-1} [R_{x2}(n, m-1)] = p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] = p \Phi_{x2};$$

2. уравнения, определяющие моменты молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной смеси нулевого порядка:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x100}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x200},$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P(n, m)] = \lambda_{00}.$$

В результате получили следующую систему уравнений, записанную относительно производящих функций:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{x1}}{dt} = & k_{px11}s[R_x(0,0)][M_1] - k_{px11}\Phi_{x1}[M_1] + k_{px11}s\Phi_{x1}[M_1] + \\ & + k_{px21}s\Phi_{x2}[M_1] - k_{px12}\Phi_{x1}[M_2] - k_{Mx11}\Phi_{x1}[M_1] - k_{Mx12}\Phi_{x1}[M_2] - \\ & - k_{Cx1}\Phi_{x1}[C] - k_{tx1}\Phi_{x1} - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\Phi_{x1} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\Phi_{w1} + \\ & + k_{Mx11}s\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx21}s\mu_{x200}[M_1], \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{x2}}{dt} = & k_{px11}p[R_x(0,0)][M_2] - k_{px21}\Phi_{x2}[M_1] + k_{px12}p\Phi_{x1}[M_2] + \\ & + k_{px22}p\Phi_{x2}[M_2] - k_{px22}\Phi_{x2}[M_2] - k_{Mx21}\Phi_{x2}[M_1] - k_{Mx22}\Phi_{x2}[M_2] - \\ & - k_{Cx2}\Phi_{x2}[C] - k_{tx2}\Phi_{x2} - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\Phi_{x2} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\Phi_{w2} + \\ & + k_{Mx22}p\mu_{x200}[M_2] + k_{Mx12}p\mu_{x100}[M_2], \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} = & k_{Mx11}\Phi_{x1}[M_1] + k_{Mx12}\Phi_{x1}[M_2] + k_{Mx21}\Phi_{x2}[M_1] + k_{Mx22}\Phi_{x2}[M_2] + \\ & + k_{Cx1}\Phi_{x1}[C] + k_{Cx2}\Phi_{x2}[C] + k_{tx1}\Phi_{x1} + k_{tx2}\Phi_{x2}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Из уравнений (3.16)-(3.18) получили уравнения для численного расчета временных зависимостей моментов молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной смеси нулевого, первого и

второго порядков.

Для вывода этих уравнений использовали следующие вспомогательные соотношения (последние равенства в этих соотношениях – это равенства по определению).

При $s = 1, p = 1$:

$$\Phi_{x1}|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x100}, \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \Phi_{x1}}{\partial s} \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n s^{n-1} p^m [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [R_{x1}(n, m)] = \quad (3.20)$$

$$= \mu_{x110},$$

$$\frac{\partial \Phi_{x1}}{\partial p} \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m s^n p^{m-1} [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1,p=1} = \quad (3.21)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x101},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{x1}}{\partial s^2} \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n(n-1) s^{n-2} p^m [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1,p=1} = \quad (3.22)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n(n-1) [R_{x1}(n, m)] = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [R_{x1}(n, m)] -$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x120} - \mu_{x110},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{x1}}{\partial p^2} \Big|_{s=1,p=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m(m-1) s^n p^{m-2} [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1,p=1} = \quad (3.23)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m(m-1) [R_{x1}(n, m)] = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [R_{x1}(n, m)] -$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x102} - \mu_{x101},$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 \Phi_{x1}}{\partial s \partial p} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n m s^{n-1} p^{m-1} [R_{x1}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n m [R_{x1}(n, m)] = \mu_{x111}, \\
\Phi_{x2} \Big|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} s^n p^m [R_{x2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x200}, \quad (3.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial \Phi_{x2}}{\partial s} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n s^{n-1} p^m [R_{x2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x210}, \quad (3.25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial \Phi_{x2}}{\partial p} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m s^n p^{m-1} [R_{x2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x201}, \quad (3.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 \Phi_{x2}}{\partial s^2} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n(n-1) s^{n-2} p^m [R_{x2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n(n-1) [R_{x2}(n, m)] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [R_{x2}(n, m)] - \\
&- \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x220} - \mu_{x210}, \quad (3.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 \Phi_{x2}}{\partial p^2} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m(m-1) s^n p^{m-2} [R_{x2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m(m-1) [R_{x2}(n, m)] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [R_{x2}(n, m)] - \\
&- \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [R_{x2}(n, m)] = \mu_{x202} - \mu_{x201}, \quad (3.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \Phi_{x_2}}{\partial s \partial p} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n m s^{n-1} p^{m-1} [R_{x_2}(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n m [R_{x_2}(n, m)] = \mu_{x_2 11}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\Phi \Big|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} s^n p^m [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P(n, m)] = \lambda_{00}, \quad (3.30)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial s} \right|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n s^{n-1} p^m [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P(n, m)] = \lambda_{10}, \quad (3.31)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m s^n p^{m-1} [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P(n, m)] = \lambda_{01}, \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n(n-1) s^{n-2} p^m [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n(n-1) [P(n, m)] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P(n, m)] - \\ &- \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P(n, m)] = \lambda_{20} - \lambda_{10}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m(m-1) s^n p^{m-2} [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m(m-1) [P(n, m)] = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P(n, m)] - \\ &- \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P(n, m)] = \lambda_{02} - \lambda_{01}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s \partial p} \right|_{s=1, p=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n m s^{n-1} p^{m-1} [P(n, m)] \Big|_{s=1, p=1} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n m [P(n, m)] = \lambda_{11}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Преобразования, представленные во вспомогательных соотношениях (3.19)-(3.35), могут быть применены не только к производящим функциям, но и целиком к левым и правым частям уравнений, включающим эти производящие функции. В результате применения этих преобразований к системе уравнений, записанной относительно производящих функций, получили следующую систему уравнений.

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x100}}{dt} = & k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] + k_{px21}\mu_{x200}[M_1] - k_{px12}\mu_{x100}[M_2] - \\ & - k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] - k_{Cx1}\mu_{x100}[C] - k_{tx1}\mu_{x100} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x100} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w100}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x110}}{dt} = & k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] + k_{px11}\mu_{x100}[M_1] + k_{px21}\mu_{x200}[M_1] + \\ & + k_{px21}\mu_{x210}[M_1] - k_{px12}\mu_{x110}[M_2] - k_{Mx11}\mu_{x110}[M_1] + k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + \\ & - k_{Mx12}\mu_{x110}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] - k_{Cx1}\mu_{x110}[C] - k_{tx1}\mu_{x110} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x110} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w110}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{x120} - \mu_{x110})}{dt} = & 2k_{px11}\mu_{x110}[M_1] + 2k_{px21}\mu_{x210}[M_1] + \\ & + k_{px21}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_1] - k_{px12}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_2] - \\ & - k_{Mx11}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_1] - k_{Mx12}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_2] - \\ & - k_{Cx1}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[C] - k_{tx1}(\mu_{x120} - \mu_{x110}) - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}(\mu_{x120} - \mu_{x110}) + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}(\mu_{w120} - \mu_{w110}), \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x111}}{dt} = & -k_{px11}\mu_{x111}[M_1] + k_{px11}\mu_{x101}[M_1] + k_{px11}\mu_{x111}[M_1] + \\ & + k_{px21}\mu_{x201}[M_1] + k_{px21}\mu_{x211}[M_1] - k_{px12}\mu_{x111}[M_2] - \\ & - k_{Mx11}\mu_{x111}[M_1] - k_{Mx12}\mu_{x111}[M_2] - k_{Cx1}\mu_{x111}[C] - k_{tx1}\mu_{x111} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x111} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w111}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{x101}}{dt} &= k_{px21}\mu_{x201}[M_1] - k_{px12}\mu_{x101}[M_2] - k_{Mx11}\mu_{x101}[M_1] - \\
&- k_{Mx12}\mu_{x101}[M_2] - k_{Cx1}\mu_{x101}[C] - k_{tx1}\mu_{x101} - \\
&- \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x101} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w101},
\end{aligned} \tag{3.40}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{x102} - \mu_{x101})}{dt} &= -k_{px11}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_1] + \\
&+ k_{px11}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_1] + k_{px21}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_1] - \\
&- k_{px12}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_2] - k_{Mx11}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_1] - \\
&- k_{Mx12}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_2] - k_{Cx1}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[C] - \\
&- k_{tx1}(\mu_{x102} - \mu_{x101}) - \\
&- \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}(\mu_{x102} - \mu_{x101}) + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}(\mu_{w102} - \mu_{w101}),
\end{aligned} \tag{3.41}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{x200}}{dt} &= k_{px22}[R_x(0,0)][M_2] - k_{px21}\mu_{x200}[M_1] + k_{px12}\mu_{x100}[M_2] - \\
&- k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] - k_{Cx2}\mu_{x200}[C] - k_{tx2}\mu_{x200} - \\
&- \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x200} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w200},
\end{aligned} \tag{3.42}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{x210}}{dt} &= -k_{px21}\mu_{x210}[M_1] + k_{px12}\mu_{x110}[M_2] - k_{Mx21}\mu_{x210}[M_1] - \\
&- k_{Mx22}\mu_{x210}[M_2] - k_{Cx2}\mu_{x210}[C] - k_{tx2}\mu_{x210} - \\
&- \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x210} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w210},
\end{aligned} \tag{3.43}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{x220} - \mu_{x210})}{dt} &= -k_{px21}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_1] + \\
&+ k_{px12}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_2] + k_{px22}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_2] - \\
&- k_{px22}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_2] - k_{Mx21}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_1] - \\
&- k_{Mx22}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_2] - k_{Cx2}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[C] - \\
&- k_{tx2}(\mu_{x220} - \mu_{x210}) -
\end{aligned} \tag{3.44}$$

$$- \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}(\mu_{x220} - \mu_{x210}) + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}(\mu_{w220} - \mu_{w210}),$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x211}}{dt} = & -k_{px21}\mu_{x211}[M_1] + k_{px12}\mu_{x110}[M_2] + k_{px12}\mu_{x111}[M_2] + \\ & + k_{px22}\mu_{x210}[M_2] + k_{px22}\mu_{x211}[M_2] - k_{px22}\mu_{x211}[M_2] - k_{Mx21}\mu_{x211}[M_1] - \\ & - k_{Mx22}\mu_{x211}[M_2] - k_{Cx2}\mu_{x211}[C] - k_{tx2}\mu_{x211} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x211} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w211}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x201}}{dt} = & k_{px22}[R_x(0,0)][M_2] - k_{px21}\mu_{x201}[M_1] + k_{px12}\mu_{x101}[M_2] + \\ & + k_{px12}\mu_{x100}[M_2] + k_{px22}\mu_{x200}[M_2] - k_{Mx21}\mu_{x201}[M_1] - k_{Mx22}\mu_{x201}[M_2] + \\ & + k_{Mx22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] - k_{Cx2}\mu_{x201}[C] - k_{tx2}\mu_{x201} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x201} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w201}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{x202} - \mu_{x201})}{dt} = & -k_{px21}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_1] + 2k_{px12}\mu_{x101}[M_2] + \\ & + k_{px12}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_2] + 2k_{px22}\mu_{x201}[M_2] + k_{px22}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_2] - \\ & - k_{px22}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_2] - k_{Mx21}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_1] - \\ & - k_{Mx22}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_2] - k_{Cx2}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[C] - k_{tx2}(\mu_{x202} - \mu_{x201}) - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}(\mu_{x202} - \mu_{x201}) + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}(\mu_{w202} - \mu_{w201}), \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{00}}{dt} = & k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] + \\ & + k_{Mx22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x100}[C] + k_{Cx2}\mu_{x200}[C] + k_{tx1}\mu_{x100} + k_{tx2}\mu_{x200}, \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{10}}{dt} = & k_{Mx11}\mu_{x110}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x110}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x210}[M_1] + \\ & + k_{Mx22}\mu_{x210}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x110}[C] + k_{Cx2}\mu_{x210}[C] + k_{tx1}\mu_{x110} + k_{tx2}\mu_{x210}, \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{20} - \lambda_{10})}{dt} = & k_{Mx11}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_1] + k_{Mx12}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[M_2] + \\ & + k_{Mx21}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_1] + k_{Mx22}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[M_2] + \\ & + k_{Cx1}(\mu_{x120} - \mu_{x110})[C] + k_{Cx2}(\mu_{x220} - \mu_{x210})[C] + k_{tx1}(\mu_{x120} - \mu_{x110}) + \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$+k_{tx2}(\mu_{x220} - \mu_{x210}),$$

$$\frac{d\lambda_{11}}{dt} = k_{Mx11}\mu_{x111}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x111}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x211}[M_1] + \quad (3.51)$$

$$k_{Mx22}\mu_{x211}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x111}[C] + k_{Cx2}\mu_{x211}[C] + k_{tx1}\mu_{x111} + k_{tx2}\mu_{x211},$$

$$\frac{d\lambda_{01}}{dt} = k_{Mx11}\mu_{x101}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x101}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x201}[M_1] + \quad (3.52)$$

$$k_{Mx22}\mu_{x201}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x101}[C] + k_{Cx2}\mu_{x201}[C] + k_{tx1}\mu_{x101} + k_{tx2}\mu_{x201},$$

$$\frac{d(\lambda_{02} - \lambda_{01})}{dt} = k_{Mx11}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_1] + k_{Mx12}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[M_2] + \quad (3.53)$$

$$+k_{Mx21}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_1] + k_{Mx22}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[M_2] +$$

$$+k_{Cx1}(\mu_{x102} - \mu_{x101})[C] + k_{Cx2}(\mu_{x202} - \mu_{x201})[C] +$$

$$+k_{tx1}(\mu_{x102} - \mu_{x101}) + k_{tx2}(\mu_{x202} - \mu_{x201}).$$

Практическая значимость уравнений (3.36)-(3.53), записанных относительно моментов молекулярно-массового распределения нулевого, первого и второго порядков в том, что эти уравнения позволяют рассчитать временные зависимости относительных активностей активных центров каждого типа S_x , выхода сополимера U , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера соответственно:

$$S_x = \frac{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{pxyz} \mu_{xy00} [M_z]}{\sum_{w=1}^4 \sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{pwyz} \mu_{wy00} [M_z]},$$

$$U = \frac{[M_1]_0 + [M_2]_0 - [M_1] - [M_2]}{[M_1]_0 + [M_2]_0},$$

$$M_n = \frac{m_1(\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2(\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})}{(\sum_{x=1}^4 \mu_{x100} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x200} + \lambda_{00})},$$

$$M_w = \frac{m_1^2(\sum_{x=1}^4 \mu_{x120} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x220} + \lambda_{20}) + m_2^2(\sum_{x=1}^4 \mu_{x102} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x202} + \lambda_{02})}{m_1(\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2(\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})} +$$

$$+ \frac{2m_1 m_2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x111} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x211} + \lambda_{11})}{m_1(\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2(\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})},$$

где m_1 и m_2 – молекулярные массы бутадиена и изопрена соответственно.

3.2 Решение обратной кинетической задачи для сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$

Значения констант скоростей реакций, используемых для расчета с использованием кинетической модели, определили в результате решения обратной кинетической задачи. Кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена (3.36)-(3.53) имеет 36 неизвестных значений констант скоростей реакций (6 констант скоростей реакций роста цепи, 14 констант скоростей реакций перехода активных центров различных типов друг в друга, 6 констант скоростей реакций деактивации активных центров, 10 констант скоростей реакций передачи цепи). Поиск одновременно всех этих неизвестных значений приведет к большой неопределенности решения. Из-за того, что экспериментальные данные о процессе содержат неполную информацию о нем, различные наборы значений констант скоростей реакций могут позволить кинетической модели удовлетворительно описать эти экспериментальные данные. Это наблюдается, в частности, из-за того, что зачастую не поддаются измерению концентрации промежуточных неустойчивых соединений. Классическим примером также является химический процесс, находящийся в состоянии равновесия. Если экспериментально не измерены временные зависимости концентраций при переходе реакционной смеси в состояние равновесия, то экспериментально возможно точно установить только константу равновесия – отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, а не их индивидуальные значения. То есть бесконечное множество наборов индивидуальных значений констант скоростей прямой и обратной реакций могут одинаково точно описать химический процесс, находящийся в состоянии равновесия. К сожалению, количество закономерностей процесса, поддающихся экспериментальному измерению, обычно увеличивается медленнее, чем количество неизвестных констант скоростей реакций процесса по мере увеличения сложности его механизма. Поэтому при большом количестве

неизвестных обратной кинетической задачи удобно осуществить декомпозицию ее решения, то есть разбить решение на отдельные этапы, в рамках каждого из которых определяется ограниченное количество неизвестных задачи на основе ограниченного количества экспериментальных данных. Методологической основой для декомпозиции задачи является различная параметрическая чувствительность выходных переменных кинетической модели (в данном случае выхода сополимера U , относительных активностей активных центров S_x , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера) к изменению значений различных констант скоростей реакций. Однако эта параметрическая чувствительность сама зависит от значений констант скоростей реакций, которые изначально неизвестны. Поэтому метод декомпозиции решения обратной кинетической задачи является эвристическим, так как он зависит от опыта исследователя, позволяющего ему априори предугадать параметрическую чувствительность кинетической модели к тем или иным константам скоростей реакций.

Решение обратной кинетической задачи разбили на 4 этапа. Кратко очередность этапов решения обратной кинетической задачи приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Этапы решения обратной кинетической задачи сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$

Номер этапа	Константы скоростей реакций, значения которых определяются	Экспериментальные данные, на основе которых определяются константы скоростей реакций
1	k_{pxy1}, k_{pxy2}	угол наклона временных зависимостей M_n сополимера в начальный момент сополимеризации
2	k_{cxwy}	временные зависимости относительных активностей активных центров различных типов S_x
3	k_{txy}	предельное значение выхода сополимера $U_{пр}$
4	k_{Mxy1}, k_{Mxy2}	предельное значение среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера

Подробное описание решения обратной кинетической задачи сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ приведено ниже в п. 3.2.

Этап I. Поиск значений констант скоростей реакций роста цепи k_p .

Показали, что значения констант скоростей роста цепи k_p можно определить независимо от значений других констант скоростей реакций на основе начальных углов наклона временных зависимостей среднечисленной молекулярной массы сополимера бутадиена и изопрена M_n . Для этого уравнение, выражающее среднечисленную молекулярную массу сополимера M_n через моменты его молекулярно-массового распределения

$$M_n = \frac{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 (m_1 \mu_{xy10} + m_2 \mu_{xy01}) + m_1 \lambda_{10} + m_2 \lambda_{01}}{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 (\mu_{xy00} + \mu_{xy00}) + \lambda_{00}},$$

продифференцировали по времени, получив следующее уравнение

$$\frac{dM_n}{dt} = \frac{\left(\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \left(m_1 \frac{d\mu_{xy10}}{dt} + m_2 \frac{d\mu_{xy01}}{dt} \right) + m_1 \frac{d\lambda_{10}}{dt} + m_2 \frac{d\lambda_{01}}{dt} \right) (\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00} + \lambda_{00})}{(\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00} + \lambda_{00})^2} - \frac{(\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 (m_1 \mu_{xy10} + m_2 \mu_{xy01}) + m_1 \lambda_{10} + m_2 \lambda_{01}) \left(\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \frac{d\mu_{xy00}}{dt} + \frac{d\lambda_{00}}{dt} \right)}{(\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00} + \lambda_{00})^2}. \quad (3.54)$$

Уравнение (3.54) преобразовали на основе следующих рассуждений.

Из уравнений кинетической модели следует, что

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{x100}}{dt} + \frac{d\mu_{x200}}{dt} + \frac{d\lambda_{00}}{dt} &= k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] + k_{px11}[R_x(0,0)][M_2] + \\ &+ k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] + k_{Mx22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2], \\ \frac{d\mu_{x110}}{dt} + \frac{d\mu_{x210}}{dt} + \frac{d\lambda_{10}}{dt} &= k_{px11}[R_x(0,0)][M_1] + k_{px11}\mu_{x100}[M_1] + \\ &+ k_{px21}\mu_{x200}[M_1] + k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1], \\ \frac{d\mu_{x101}}{dt} + \frac{d\mu_{x201}}{dt} + \frac{d\lambda_{01}}{dt} &= k_{px11}[R_x(0,0)][M_2] + k_{px12}\mu_{x100}[M_2] + \\ &+ k_{px22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Mx22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2]. \end{aligned}$$

Из неравенств

$$[R_x(0,0)] \ll \mu_{x100}, [R_x(0,0)] \ll \mu_{x200}, \quad (3.55)$$

$$k_{pxyz} \gg k_{Mxyz}, k_{pxyz} \gg k_{txy},$$

следует, что

$$\frac{d\mu_{x110}}{dt} + \frac{d\mu_{x210}}{dt} + \frac{d\lambda_{10}}{dt} \approx k_{px11}\mu_{x100}[M_1] + k_{px21}\mu_{x200}[M_1],$$

$$\frac{d\mu_{x101}}{dt} + \frac{d\mu_{x201}}{dt} + \frac{d\lambda_{01}}{dt} \approx k_{px12}\mu_{x100}[M_2] + k_{px22}\mu_{x200}[M_2],$$

$$\frac{d\mu_{x110}}{dt} + \frac{d\mu_{x210}}{dt} + \frac{d\lambda_{10}}{dt} \gg \frac{d\mu_{x100}}{dt} + \frac{d\mu_{x200}}{dt} + \frac{d\lambda_{00}}{dt},$$

$$\frac{d\mu_{x101}}{dt} + \frac{d\mu_{x201}}{dt} + \frac{d\lambda_{01}}{dt} \gg \frac{d\mu_{x100}}{dt} + \frac{d\mu_{x200}}{dt} + \frac{d\lambda_{00}}{dt},$$

Кроме того, в начальный момент времени сополимеризации условно можно считать, что все цепи состоят из одного звена, поэтому суммарная концентрация звеньев в цепях равна суммарной концентрации цепей, то есть справедливо равенство

$$\mu_{x110} + \mu_{x210} + \lambda_{10} + \mu_{x101} + \mu_{x201} + \lambda_{01} = \mu_{x100} + \mu_{x200} + \lambda_{00},$$

а моменты, относящиеся к неактивным цепям сополимера, равны 0 (неактивные цепи сополимера еще не успели образоваться):

$$\lambda_{00} = \lambda_{10} = \lambda_{01} = 0.$$

С учетом этих рассуждений и, если пренебречь разницей между молекулярными массами бутадиена ($m_1 = 54.09$) и изопрена ($m_2 = 68.117$), уравнение (3.54) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0} &= \frac{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \left(m_1 \frac{d\mu_{xy10}}{dt} + m_2 \frac{d\mu_{xy01}}{dt} \right) + m_1 \frac{d\lambda_{10}}{dt} + m_2 \frac{d\lambda_{01}}{dt} - m_{cp} \sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \frac{d\mu_{xy00}}{dt} - m_{cp} \frac{d\lambda_{00}}{dt}}{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00} + \lambda_{00}} \Bigg|_{t=0} \approx \\ &\approx \frac{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \left(m_1 \frac{d\mu_{xy10}}{dt} + m_2 \frac{d\mu_{xy01}}{dt} \right) + m_1 \frac{d\lambda_{10}}{dt} + m_2 \frac{d\lambda_{01}}{dt}}{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00} + \lambda_{00}} \Bigg|_{t=0} \approx \\ &\approx \frac{\sum_{x=1}^4 (m_1 k_{px11} \mu_{x100} [M_1] + m_1 k_{px21} \mu_{x200} [M_1] + m_2 k_{px12} \mu_{x100} [M_2] + m_2 k_{px22} \mu_{x200} [M_2])}{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00}} \Bigg|_{t=0}, \end{aligned}$$

где m_{cp} – среднее значение молекулярной массы звена сополимерной цепи.

Из данного уравнения видно, что единственными константами скоростей реакций, которые влияют на $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$, являются константы скоростей реакций

роста цепи (то есть $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$ даже не зависит от абсолютного значения концентрации активных центров, а зависит только от относительного распределения этой концентрации по активным центрам различных типов). Однако нахождение констант скоростей роста цепи из данного уравнения затруднено по двум причинам.

1. Начальный участок увеличения M_n на ее временной зависимости до выхода значения M_n на плато очень короткий. Поэтому точно определить из нее значение констант k_{pxyz} затруднительно.

2. На основе только одного значения $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$ (пусть и зависящего от состава реакционной смеси, характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси q) необходимо найти значения 16-ти констант скоростей роста цепи k_{px11} , k_{px21} , k_{px12} , k_{px22} при $x = 1, 2, 3, 4$. То есть $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$ позволяет однозначно определить значение k_p только в случае моноцентровой гомополимеризации.

Поэтому для дальнейших вычислений константы скоростей перекрестного роста цепи k_{pxxy} взяли из работ [110] и [111], где их определили в результате решения обратных кинетических задач для процессов гомополимеризации бутадиена и гомополимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$. Значения констант скоростей перекрестного роста цепи рассчитали через константы сополимеризации $r_1 = k_{px11}/k_{px12}$, $r_2 = k_{px22}/k_{px21}$.

Таким образом, приняли, что

$$\begin{aligned} k_{p111} = k_{p112} &= 6 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \quad k_{p122} = k_{p121} = 0 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \\ k_{p211} = k_{p212} &= 163 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \quad k_{p222} = k_{p221} = 720 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \\ k_{p311} = k_{p312} &= 768 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \quad k_{p322} = k_{p321} = 4400 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \\ k_{p411} = k_{p412} &= 3233 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, \quad k_{p422} = k_{p421} = 0 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}. \end{aligned}$$

В случае, если в результате дальнейшего решения данной обратной кинетической задачи расчетные значения $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$ оказались бы заметно больше или меньше экспериментальных, то значения k_{pxyz} можно было бы откорректировать, пропорционально увеличив или уменьшив их соответственно. Но вероятность этого события была низка, так как кинетические модели из работ [110] и [111] описали значения $\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0}$ для процессов гомополимеризации бутадиена и изопрена достаточно точно.

Этап II. Поиск значений констант скоростей реакций перехода активных центров различных типов друг в друга k_{cxyw} .

Этап II.1 Поиск значений констант $k_{c231}, k_{c232}, k_{c321}, k_{c322}$.

Из уравнений кинетической модели (3.1), (3.36), (3.42) следует, что:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{x100} + \mu_{x200} + [R_x(0,0)])}{dt} = & -k_{tx1}\mu_{x100} - k_{tx2}\mu_{x200} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x100} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w100} - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x200} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w200}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

С учетом уравнения (3.55) и допущения, что константы скоростей деактивации активных центров k_i меньше констант скоростей перехода активных центров различных типов друг в друга k_c , уравнение (3.56) преобразовали к следующему виду

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{x100} + \mu_{x200})}{dt} = & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw1}\mu_{x100} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx1}\mu_{w100} - \\ & - \sum_{w=1}^4 k_{cxw2}\mu_{x200} + \sum_{w=1}^4 k_{cwx2}\mu_{w200}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Использование такого допущения требует сравнения значений констант скоростей k_i и k_c после их нахождения и дополнительной калибровки этих значений, если допущение окажется неверным.

Уравнение (3.57) при $q < 1$ (то есть когда функционируют только активные центры типов 2 и 3) имеет следующий вид (для примера рассмотрели уравнение для $x = 2$):

$$\frac{d\mu_{2100}}{dt} + \frac{d\mu_{2200}}{dt} = -k_{c231}\mu_{2100} + k_{c321}\mu_{3100} - k_{c232}\mu_{2200} + k_{c322}\mu_{3200}. \quad (3.58)$$

Это уравнение преобразовали с учетом двух вспомогательных уравнений.

Первое вспомогательное уравнение получили из условия равенства скоростей перекрестного роста цепи

$$k_{px21}\mu_{x200}[M_1] = k_{px12}\mu_{x100}[M_2]. \quad (3.59)$$

Из уравнения (3.59) выразили концентрации растущих цепей с изопреновым концевым звеном через концентрации растущих цепей с бутадиеновым концевым звеном:

$$\mu_{x200} = \frac{k_{px12}[M_2]}{k_{px21}[M_1]}\mu_{x100}. \quad (3.60)$$

В уравнении (3.60) заменили отношение $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ на $\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}$. Правомочность такой замены подтверждается следующими математическими выкладками. Из уравнений кинетической модели (3.2) и (3.3) при условии $k_p \gg k_M$ следует, что

$$\frac{d[M_1]}{dt} = - \sum_{x=1}^4 (k_{px11}\mu_{x100} + k_{px21}\mu_{x200}) [M_1], \quad (3.61)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = - \sum_{x=1}^4 (k_{px12}\mu_{x100} + k_{px22}\mu_{x200}) [M_2]. \quad (3.62)$$

Исходя из условия ($r_1 = r_2 = 1$), в уравнениях (3.61) и (3.62) заменили k_{px21} на k_{px22} , а k_{px12} – на k_{px11} . В дальнейших преобразованиях подобные замены констант скоростей перекрестного роста цепи на константы скоростей неперекрестного роста цепи делаются автоматически и отдельно не проговариваются.

Поделив уравнение (3.61) на уравнение (3.62), получили

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

из чего следует, что

$$\begin{aligned}\frac{d[M_1]}{[M_1]} &= \frac{d[M_2]}{[M_2]}, \\ \int_{[M_1]_0}^{[M_1]} \frac{d[M_1]}{[M_1]} &= \int_{[M_2]_0}^{[M_2]} \frac{d[M_2]}{[M_2]}, \\ \ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} &= \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}, \\ \frac{[M_1]}{[M_2]} &= \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}.\end{aligned}$$

Выразили начальные концентрации бутадиена и изопрена через мольную долю бутадиена в мономерной смеси q :

$$q = \frac{[M_1]_0}{[M_1]_0 + [M_2]_0},$$

$$[M_1]_0 = q[M]_0, [M_2]_0 = (1 - q)[M]_0,$$

Отсюда следует, что

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{q}{1 - q}.$$

Исходя из этого, уравнение (3.60) преобразуется к виду

$$\mu_{x200} = \frac{k_{px11}(1 - q)}{k_{px22}q} \mu_{x100}. \quad (3.63)$$

Это первое вспомогательное уравнение для преобразования уравнения (3.58) – уравнение соотношения между концентрациями цепей, растущих на активных центрах одинакового типа, но имеющих различный тип концевой звена.

Второе вспомогательное уравнение для преобразования уравнения (3.58) получили из уравнения, устанавливающего прямую пропорциональность между экспериментальными значениями относительной активности S_x активных центров различных типов x и значениями скорости роста цепи на них:

$$\frac{k_{p222}\mu_{2200}[M_2] + k_{p221}\mu_{2200}[M_1] + k_{p212}\mu_{2100}[M_2] + k_{p211}\mu_{2100}[M_1]}{k_{p322}\mu_{3200}[M_2] + k_{p321}\mu_{3200}[M_1] + k_{p312}\mu_{3100}[M_2] + k_{p311}\mu_{3100}[M_1]} = \frac{S_2}{S_3}. \quad (3.64)$$

С учетом уравнения (3.63) уравнение (3.64) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
& \frac{k_{p222} \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \mu_{2100}(1-q) + k_{p222} \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \mu_{2100}q + k_{p211}\mu_{2100}(1-q) + k_{p211}\mu_{2100}q}{k_{p322} \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322}q} \mu_{3100}(1-q) + k_{p322} \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322}q} \mu_{3100}q + k_{p311}\mu_{3100}(1-q) + k_{p311}\mu_{3100}q} = \frac{S_2}{S_3}, \\
& \frac{k_{p211} \frac{(1-q)(1-q)}{q} + k_{p211}(1-q) + k_{p211}(1-q) + k_{p211}q \mu_{2100}}{k_{p311} \frac{(1-q)}{q} (1-q) + k_{p311}(1-q) + k_{p311}(1-q) + k_{p311}q \mu_{3100}} = \frac{S_2}{S_3}, \\
& \frac{\frac{(1-q)(1-q)}{q} + 2(1-q) + q \frac{k_{p211}\mu_{2100}}{k_{p311}\mu_{3100}}}{\frac{(1-q)(1-q)}{q} + 2(1-q) + q} = \frac{S_2}{S_3}, \\
& \frac{k_{p211}\mu_{2100}}{k_{p311}\mu_{3100}} = \frac{S_2}{S_3}.
\end{aligned}$$

В силу симметрии решаемой задачи относительно индекса y справедливо также равенство

$$\frac{k_{p222}\mu_{2200}}{k_{p322}\mu_{3200}} = \frac{S_2}{S_3}.$$

Исходя из этого, получили следующее уравнение

$$\frac{k_{p2yу}\mu_{2y00}}{k_{p3yу}\mu_{3y00}} = \frac{S_2}{S_3}. \quad (3.65)$$

Это второе вспомогательное уравнение для преобразования уравнения (3.58) – уравнение соотношения между концентрациями цепей, растущих на активных центрах различного типа, но имеющих одинаковый тип концевое звена.

С учетом двух вспомогательных уравнений (3.63) и (3.65) уравнение (3.58) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}
& \frac{d\mu_{2100}}{dt} + \frac{d\mu_{2200}}{dt} = -k_{c231}\mu_{2100} + k_{c321}\mu_{3100} - k_{c232}\mu_{2200} + k_{c322}\mu_{3200}, \\
& \frac{d\mu_{2100}}{dt} \left(1 + \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \right) = -k_{c231}\mu_{2100} + k_{c321}\mu_{3100} - \\
& -k_{c232} \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \mu_{2100} + k_{c322} \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322}q} \mu_{3100},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2100}}{dt} \left(1 + \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \right) = & -k_{c231}\mu_{2100} + k_{c321} \frac{k_{p211} S_3}{k_{p311} S_2} \mu_{2100} - \\ & -k_{c232} \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q} \mu_{2100} + k_{c322} \frac{k_{p311}(1-q) k_{p211} S_3}{k_{p322}q k_{p311} S_2} \mu_{2100}. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Процесс перехода активных центров различных типов друг в друга со временем стремится к положению равновесия (рис. 3.1). Условием достижения равновесия является обращение левой и правой частей уравнения (3.66) в 0. Это, исходя из уравнения (3.66), происходит при выполнении следующего равенства:

$$-k_{c231} \frac{q}{k_{p211}} + k_{c321} \frac{q}{k_{p311}} \frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}} - k_{c232} \frac{1-q}{k_{p222}} + k_{c322} \frac{1-q}{k_{p322}} \frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}} = 0, \quad (3.67)$$

где $S_2^{\text{равн}}$ и $S_3^{\text{равн}}$ – значения относительных активностей активных центров 2-го и 3-го типов в состоянии равновесия.

Из уравнения (3.67) следует, что

$$\frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}} = \frac{k_{c232} \frac{1-q}{k_{p222}} + k_{c231} \frac{q}{k_{p211}}}{k_{c321} \frac{q}{k_{p311}} + k_{c322} \frac{1-q}{k_{p322}}}. \quad (3.68)$$

Полученное уравнение (3.68) удобно для нахождения кажущихся значений констант скоростей реакций $k_c^{\text{каж}}$. Далее «кажушимися» называются такие значения констант скоростей реакций в рамках кинетической модели моноцентровой гомополимеризации, которые позволяют этой кинетической модели удовлетворительно воспроизвести экспериментальные кинетические закономерности полицентровой сополимеризации. Однако реакции перехода активных центров различных типов друг в друга не могут существовать в моноцентровом химическом процессе. Поэтому определение понятия $k_c^{\text{каж}}$ отличается от данного выше тем, что в его формулировке слово «моноцентровой» меняется на слово «полицентровой».

С точки зрения кинетической модели полицентровой гомополимеризации равновесие в процессе перехода активных центров различных типов друг в друга достигается, когда выполняется условие

$$k_{c32}^{\text{каж}} \mu_{300}^{\text{равн}} = k_{c23}^{\text{каж}} \mu_{200}^{\text{равн}},$$

$$\frac{\mu_{300}^{\text{равн}}}{\mu_{200}^{\text{равн}}} = \frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}}, \quad (3.69)$$

где $\mu_{200}^{\text{равн}}$ и $\mu_{300}^{\text{равн}}$ – значения концентраций активных центров 2-го и 3-го типов в состоянии равновесия (индексом «равн» далее отмечены величины, соответствующие состоянию равновесия).

Уравнение (3.69) для полицентровой гомополимеризации принимает следующий вид:

$$\frac{k_{p2}^{\text{каж}} \mu_{200} [M]}{k_{p3}^{\text{каж}} \mu_{300} [M]} = \frac{S_2}{S_3}. \quad (3.70)$$

Из уравнений (3.69) и (3.70) следует, что

$$\frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}} = \frac{k_{p3}^{\text{каж}} k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{p2}^{\text{каж}} k_{c32}^{\text{каж}}}. \quad (3.71)$$

Из уравнений (3.68) и (3.71) следует, что

$$\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{p2}^{\text{каж}}} = k_{c231} \frac{q}{k_{p211}} + k_{c232} \frac{1-q}{k_{p222}}, \quad (3.72)$$

$$\frac{k_{c32}^{\text{каж}}}{k_{p3}^{\text{каж}}} = k_{c321} \frac{q}{k_{p311}} + k_{c322} \frac{1-q}{k_{p322}}. \quad (3.73)$$

Здесь логично предположить (именно предположить, более строгий вывод уравнения для расчета $k_c^{\text{каж}}$ представлен далее), что

$$\frac{1}{k_{p2}^{\text{каж}}} = \frac{1-q}{k_{p222}} + \frac{q}{k_{p211}}, \quad (3.74)$$

$$\frac{1}{k_{p3}^{\text{каж}}} = \frac{1-q}{k_{p322}} + \frac{q}{k_{p311}}. \quad (3.75)$$

Тогда из уравнений (3.72)-(3.75) следует, что

$$k_{c23}^{\text{каж}} = \frac{k_{c231} \frac{q}{k_{p211}} + k_{c232} \frac{1-q}{k_{p222}}}{\frac{1-q}{k_{p222}} + \frac{q}{k_{p211}}}, \quad (3.76)$$

$$k_{c32}^{\text{каж}} = \frac{k_{c321} \frac{q}{k_{p311}} + k_{c322} \frac{1-q}{k_{p322}}}{\frac{1-q}{k_{p322}} + \frac{q}{k_{p311}}}. \quad (3.77)$$

Исходя из полученных уравнений (3.76) и (3.77), реализовали следующий алгоритм нахождения констант скоростей реакций k_{c231} , k_{c232} , k_{c321} , k_{c322} .

Отношение $\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}}$ рассчитали из уравнения (3.71):

$$\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}} = \frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} \quad (3.78)$$

Путем усреднения значений $\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}}$, рассчитанных по уравнению (3.78) для всех значений q , получили

$$\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}} \approx 0.3. \quad (3.79)$$

Данное отношение определяет отношение $\frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}}$, но не скорости изменения S_2 и S_3 , которые определяются значением $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$. Поэтому без оценки $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$ экспериментальные временные зависимости S_2 и S_3 точно описаны не будут. Оценка же $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$ позволит определить приблизительный порядок значений k_{c231} , k_{c232} , k_{c321} , k_{c322} .

Для оценки $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$ аналитически решили уравнение, описывающее изменение концентрации активных центров в полицентровой гомополимеризации:

$$\frac{d\mu_{200}}{dt} = -k_{c23}^{\text{каж}}\mu_{200} + k_{c32}^{\text{каж}}\mu_{300}.$$

С учетом сохранения концентрации активных центров

$$\mu_{200} + \mu_{300} = \mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}$$

получили следующее обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\mu_{200}}{dt} = -k_{c23}^{\text{каж}}\mu_{200} + k_{c32}^{\text{каж}}(\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0} - \mu_{200}).$$

Решили это уравнение:

$$\frac{d\mu_{200}}{(k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}})\mu_{200} - k_{c32}^{\text{каж}}(\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0})} = -dt,$$

$$\int_{\mu_{200}|_{t=0}}^{\mu_{200}} \frac{d\mu_{200}}{\mu_{200} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}} + 1}} = -(k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}) \int_0^t dt,$$

$$\begin{aligned}
& \mu_{200} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1} \\
\ln \frac{\mu_{200} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}}{\mu_{200}|_{t=0} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}} &= -(k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}})t, \\
k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} &= \frac{1}{t} \ln \frac{\mu_{200}|_{t=0} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}}{\mu_{200} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}}. \tag{3.80}
\end{aligned}$$

Из уравнения (3.70) следует, во-первых, что

$$\begin{aligned}
& \frac{k_{p2}^{\text{каж}} \mu_{200}}{k_{p3}^{\text{каж}} (\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0} - \mu_{200})} = \frac{S_2}{S_3}, \\
\mu_{200} &= \frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} (\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0} - \mu_{200}), \\
\mu_{200} &= \frac{\frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} (\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0})}{\frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} + 1} \tag{3.81}
\end{aligned}$$

и, во-вторых, что

$$\frac{\mu_{200}|_{t=0}}{\mu_{300}|_{t=0}} = \frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2|_{t=0}}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3|_{t=0}}. \tag{3.82}$$

Из уравнений (3.80)-(3.82) следует, что

$$\begin{aligned}
& \mu_{200}|_{t=0} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1} \\
k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} &= \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} (\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0})}{\frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} + 1} - \frac{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} &= \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{\mu_{200}|_{t=0}}{\mu_{200}|_{t=0} + \mu_{300}|_{t=0}} - \frac{1}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}}{\frac{k_{p3}^{\text{каж}} S_2}{k_{p2}^{\text{каж}} S_3} - \frac{1}{\frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}} + 1}}}, \\
k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} &= \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3|_{t=0}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2|_{t=0}} + 1} - \frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3^{\text{равн}}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2^{\text{равн}}} + 1}}{\frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2} + 1} - \frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3^{\text{равн}}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2^{\text{равн}}} + 1}}}. \tag{3.83}
\end{aligned}$$

Установили приблизительное среднее значение $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$ путем усреднения значений $k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}}$, получаемых по уравнению (3.83) при различных t и q .

В результате установили, что

$$k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} \approx 0.05 \text{ мин}^{-1}. \tag{3.84}$$

Из уравнений (3.79) и (3.84) следует, что

$$k_{c23}^{\text{каж}} \approx 0.012 \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{c32}^{\text{каж}} \approx 0.038 \text{ мин}^{-1}.$$

Данные значения использовали для дальнейшей калибровки значений $k_{c231}, k_{c232}, k_{c321}, k_{c322}$ по следующему алгоритму.

Изначально приняли, что

$$k_{c231} = k_{c232} = k_{c23}^{\text{каж}} = 0.012 \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{c321} = k_{c322} = k_{c32}^{\text{каж}} = 0.038 \text{ мин}^{-1}.$$

При этом временные зависимости S_2 для различных q накладывались друг на друга. Временные зависимости S_3 для различных q также накладывались друг на друга. Далее с использованием кинетической модели полицентровой сополимеризации рассчитывали временные зависимости S_2 и S_3 , увеличивая разницу между k_{c231} и k_{c232} , а также между k_{c321} и k_{c322} . При этом стремились

достичь следующих равенств, являющихся частным случаем уравнения (3.68) при $q = 0$ и при $q = 0.9$ (именно в таком порядке):

$$\frac{S_3^{\text{равн}}|_{q=0}}{S_2^{\text{равн}}|_{q=0}} = \frac{k_{p322}k_{c232}}{k_{p222}k_{c321}},$$

$$\frac{S_3^{\text{равн}}|_{q=0.9}}{S_2^{\text{равн}}|_{q=0.9}} = \frac{k_{c232} \frac{0.1}{k_{p222}} + k_{c231} \frac{0.9}{k_{p211}}}{k_{c321} \frac{0.9}{k_{p311}} + k_{c322} \frac{0.1}{k_{p322}}}.$$

Случай $q = 1$ не рассматривали, так при $q = 1$ в кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена функционируют активные центры более чем двух типов.

В результате установили значения

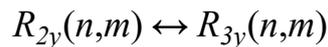
$$k_{c231} = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c321} = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{c232} = 2.07 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c322} = 9.62 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1},$$

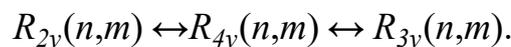
которые позволили удовлетворительно описать экспериментальные временные зависимости S_2 и S_3 при значениях $q = 0-0.9$, что продемонстрировано на рис. 3.1.

Этап II.2 Поиск значений констант $k_{c241}, k_{c341}, k_{c421}, k_{c431}$.

Значения данных констант скоростей реакций определили на основе экспериментальных временных зависимостей S_2 и S_3 при $q = 1$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, проводимой по способу 2. В этой сополимеризации начинает дополнительно функционировать активный центр 4-го типа. Эвристический принцип подбора констант скоростей реакций, реализованный на данном этапе, основан на том, что в дополнение к предыдущему пути взаимного превращения активных центров 2-го и 3-го типов друг в друга



появляется «обходной путь» превращения активных центров 2-го и 3-го типов друг в друга



Поэтому при эвристическом подборе значений констант скоростей реакций $k_{c241}, k_{c341}, k_{c421}, k_{c431}$ значения k_{c241}, k_{c431} увеличивали, если требовалось

сместить равновесие S_2 и S_3 в сторону S_3 и значения k_{c341}, k_{c421} увеличивали в противном случае. Если требовалось ускорить или замедлить достижение равновесных значений S_2 и S_3 , то значения $k_{c241}, k_{c341}, k_{c421}, k_{c431}$ увеличивали или уменьшали соответственно.

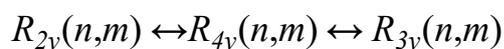
В результате установили значения

$$\begin{aligned} k_{c241} &= 3.28 \cdot 10^{-3} \text{мин}^{-1}, & k_{c341} &= 2.17 \cdot 10^{-6} \text{мин}^{-1}, \\ k_{c421} &= 1.46 \cdot 10^{-3} \text{мин}^{-1}, & k_{c431} &= 4.12 \cdot 10^{-1} \text{мин}^{-1}, \end{aligned}$$

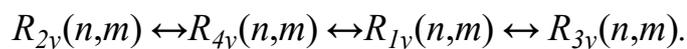
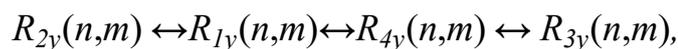
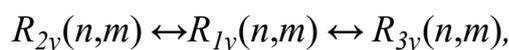
которые позволили удовлетворительно описать экспериментальные временные зависимости S_2 и S_3 при $q = 1$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, проводимой по способу 2, что продемонстрировано на рис. 3.1 в, з.

Этап II.3 Поиск значений констант $k_{c121}, k_{c131}, k_{c141}, k_{c211}, k_{c311}, k_{c411}$.

Значения данных констант скоростей реакций определили на основе экспериментальных временных зависимостей S_2 и S_3 при $q = 1$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, проводимой по способу 1. При проведении сополимеризации по способу 1 начинает дополнительно функционировать активный центр 1-го типа. Эвристический принцип подбора констант скоростей реакций, реализованный на данном этапе, основан на том, что в дополнение к предыдущим путям взаимного превращения активных центров 2-го и 3-го типов друг в друга



появляются еще «обходные пути» превращения этих активных центров друг в друга



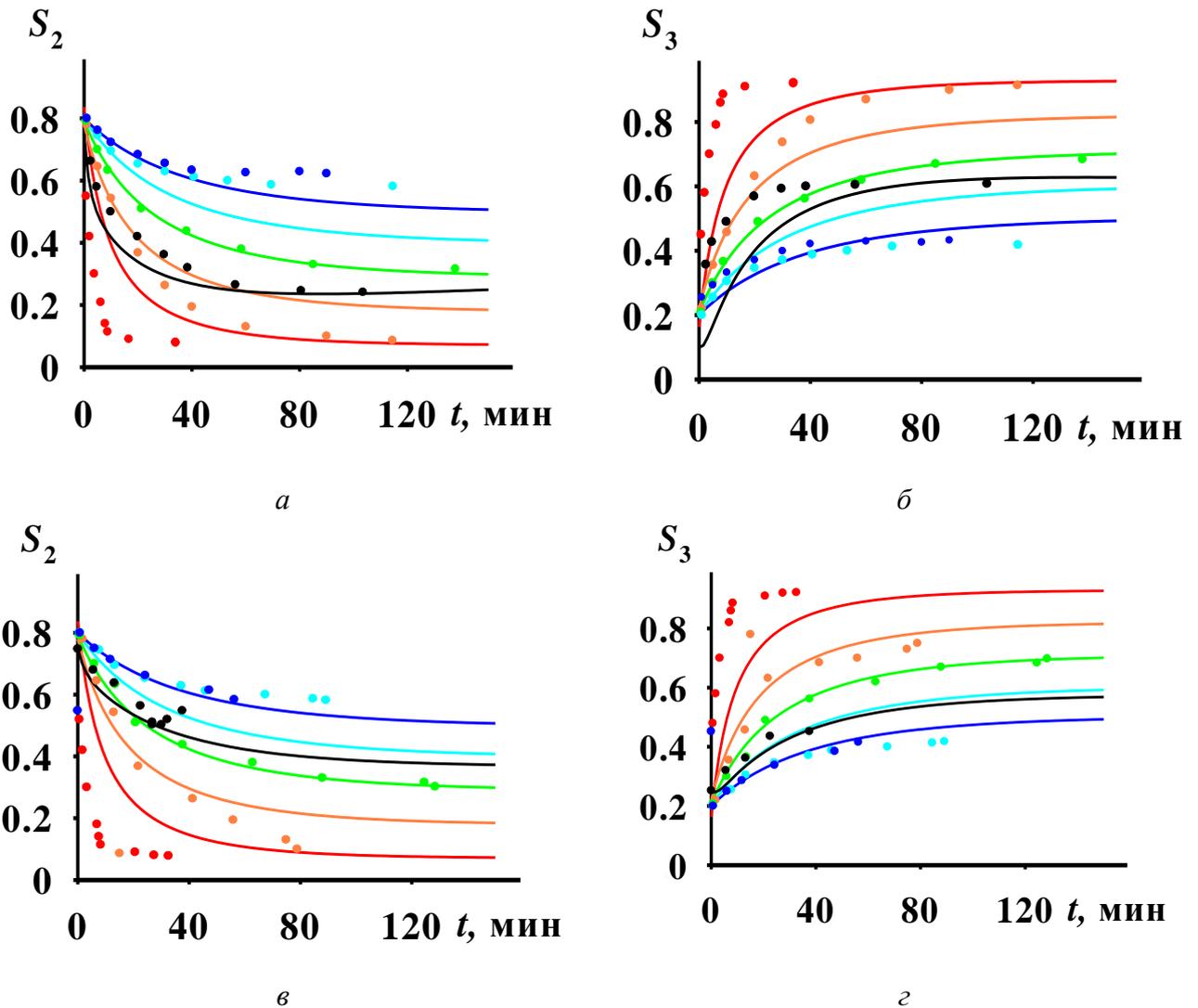


Рис. 3.1. Временные зависимости относительных активностей активных центров 2-го (*а, в*) и 3-го (*б, г*) типов в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, проводимой по способам 1 (*а, б*) и 2 (*в, г*): $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C , мольная доля бутадиена в исходной смеси мономеров $q = 0$ (**красный**) 0.2 (**оранжевый**), 0.4 (**зеленый**), 0.6 (**голубой**), 0.8 (**синий**), 1 (**черный**); точки – эксперимент [46, 97], линии – расчет

Кроме того, учитывали, что изменение значений S_2 и S_3 может происходить не только в результате прямого или косвенного превращения активных центров 2-го и 3-го типов друг в друга, но и в результате необратимого превращения в них активных центров 1-го и 4-го типов.

Здесь реализовали тот же эвристический принцип подбора констант скоростей реакций, что и на этапе II.2.

В результате установили значения

$$k_{c121} = 0 \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c131} = 5.53 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c141} = 1.49 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{c211} = 0 \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c311} = 0 \text{ мин}^{-1}, \quad k_{c411} = 0 \text{ мин}^{-1},$$

которые позволили удовлетворительно описать экспериментальные временные зависимости S_2 и S_3 при $q = 1$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, проводимой по способу 1, что продемонстрировано на рис. 3.1, а, б.

Этап III. Поиск значений констант k_t .

Вывели уравнение, аппроксимирующее кажущееся значение $k_t^{\text{каж}}$. Для этого выполнили следующие преобразования уравнений кинетической модели. Из уравнений кинетической модели полицентровой сополимеризации (3.1), (3.36), (3.42) следует, что

$$\frac{d(\mu_{2100} + \mu_{3100} + \mu_{2200} + \mu_{3200} + [R_2(0,0)] + [R_3(0,0)])}{dt} = \quad (3.85)$$

$$= -k_{t21}\mu_{2100} - k_{t31}\mu_{3100} - k_{t22}\mu_{2200} - k_{t32}\mu_{3200}.$$

В силу неравенства (3.55) пренебрегаем значениями $[R_x(0,0)]$.

С учетом уравнений (3.63) и (3.65), а также введя допущение, что $k_{t31} = k_{t21}$ и $k_{t32} = k_{t22}$ (от этого допущения можно потом отказаться путем дополнительной калибровки констант скоростей реакций k_t , на данный момент главное – отразить зависимость $k_t^{\text{каж}}$ от q , а не от x), преобразовали уравнение (3.85):

$$\frac{d\left(\mu_{2100} + \mu_{3100} + \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q}\mu_{2100} + \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322}q}\mu_{3100}\right)}{dt} =$$

$$= -k_{t21}(\mu_{2100} + \mu_{3100}) - k_{t22}\frac{(1-q)}{q}\left(\frac{k_{p211}}{k_{p222}}\mu_{2100} + \frac{k_{p311}}{k_{p322}}\mu_{3100}\right),$$

$$\frac{d\left(\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \mu_{3100} + \frac{k_{p211}(1-q)}{k_{p222}q}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322}q}\mu_{3100}\right)}{dt} = \quad (3.86)$$

$$-k_{t21}\left(\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \mu_{3100}\right) - k_{t22}\frac{(1-q)}{q}\left(\frac{k_{p211}}{k_{p222}}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \frac{k_{p311}}{k_{p322}}\mu_{3100}\right),$$

Здесь

$$S_{2\text{cp}} = \frac{\int_0^{U_{\text{np}}} S_2 dU}{U_{\text{np}}} \text{ и } S_{3\text{cp}} = \frac{\int_0^{U_{\text{np}}} S_3 dU}{U_{\text{np}}}$$

– среднеинтегральные значения зависимостей S_2 и S_3 от выхода сополимера (здесь $U_{\text{пр}}$ – предельное значение выхода сополимера). Среднеинтегральные значения использовали, чтобы при дальнейшем выводе уравнений пренебречь производными dS_2/dt и dS_3/dt . Интегрирование проводили по выходу сополимера, так как приращение выхода сополимера за определенный промежуток времени пропорционально массовой доле сополимера, образовавшегося за этот промежуток времени, и, следовательно, такое усреднение точнее отражает условия, при которых этот сополимер формировался.

Выполнили дальнейшие преобразования уравнения (3.86):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{S_{2\text{cp}} k_{p311}}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + 1 + \frac{k_{p211}(1-q) S_{2\text{cp}} k_{p311}}{k_{p222} q S_{3\text{cp}} k_{p211}} + \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322} q} \right) \frac{d\mu_{3100}}{dt} = \\ & - \left(k_{t21} \frac{S_{2\text{cp}} k_{p311}}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + k_{t21} + k_{t22} \frac{(1-q) k_{p211} S_{2\text{cp}} k_{p311}}{q k_{p222} S_{3\text{cp}} k_{p211}} + k_{t22} \frac{(1-q) k_{p311}}{q k_{p322}} \right) \mu_{3100}, \\ \frac{d\mu_{3100}}{dt} & = - \frac{k_{t21} \frac{S_{2\text{cp}} k_{p311}}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + k_{t21} + k_{t22} \frac{(1-q) k_{p211} S_{2\text{cp}} k_{p311}}{q k_{p222} S_{3\text{cp}} k_{p211}} + k_{t22} \frac{(1-q) k_{p311}}{q k_{p322}}}{\frac{S_{2\text{cp}} k_{p311}}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + 1 + \frac{k_{p211}(1-q) S_{2\text{cp}} k_{p311}}{k_{p222} q S_{3\text{cp}} k_{p211}} + \frac{k_{p311}(1-q)}{k_{p322} q}} \mu_{3100}, \\ \frac{d\mu_{3100}}{dt} & = - \frac{k_{t21} \frac{S_{2\text{cp}} q}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + k_{t21} \frac{q}{k_{p311}} + k_{t22} \frac{S_{2\text{cp}} (1-q)}{S_{3\text{cp}} k_{p222}} + k_{t22} \frac{1-q}{k_{p322}}}{\frac{S_{2\text{cp}} q}{S_{3\text{cp}} k_{p211}} + \frac{q}{k_{p311}} + \frac{S_{2\text{cp}} (1-q)}{S_{3\text{cp}} k_{p222}} + \frac{1-q}{k_{p322}}} \mu_{3100}. \end{aligned}$$

Из этого следует, что

$$k_t^{\text{каж}} = \frac{k_{t21} q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + k_{t22} (1-q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right)}{q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + (1-q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right)}. \quad (3.87)$$

Вывели уравнение, аппроксимирующее кажущееся значение $k_p^{\text{каж}}$.

По определению кажущегося значения константы скорости реакции

$$\begin{aligned} k_p^{\text{каж}} (\mu_{2100} + \mu_{3100} + \mu_{2200} + \mu_{3200}) & = \\ & = k_{2p11} \mu_{2100} + k_{2p22} \mu_{2200} + k_{3p11} \mu_{3100} + k_{3p22} \mu_{3200}. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Преобразовали уравнение (3.88) с учетом уравнений (3.63) и (3.65).

$$\begin{aligned}
k_p^{\text{каж}} &= \frac{k_{2p11}\mu_{2100} + k_{2p22}\mu_{2200} + k_{3p11}\mu_{3100} + k_{3p22}\mu_{3200}}{\mu_{2100} + \mu_{3100} + \mu_{2200} + \mu_{3200}}, \\
k_p^{\text{каж}} &= \frac{k_{2p11}\mu_{2100} + \frac{(1-q)}{q}k_{p211}\mu_{2100} + k_{3p11}\mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}k_{p311}\mu_{3100}}{\mu_{2100} + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p211}}{k_{p222}}\mu_{2100} + \mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p311}}{k_{p322}}\mu_{3100}}, \\
k_p^{\text{каж}} &= \frac{k_{2p11}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}k_{p211}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + k_{3p11}\mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}k_{p311}\mu_{3100}}{\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p211}}{k_{p222}}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}}\mu_{3100} + \mu_{3100} + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p311}}{k_{p322}}\mu_{3100}}, \\
k_p^{\text{каж}} &= \frac{k_{2p11}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}} + \frac{(1-q)}{q}k_{p211}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}} + k_{3p11} + \frac{(1-q)}{q}k_{p311}}{\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}} + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p211}}{k_{p222}}\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{k_{p311}}{k_{p211}} + 1 + \frac{(1-q)}{q}\frac{k_{p311}}{k_{p322}}}, \\
k_p^{\text{каж}} &= \frac{\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}q + \frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}(1-q) + q + (1-q)}{\frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{q}{k_{p211}} + \frac{S_{2\text{cp}}}{S_{3\text{cp}}}\frac{(1-q)}{k_{p222}} + \frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}}}, \\
k_p^{\text{каж}} &= \frac{1}{q\left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}}\right) + (1-q)\left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}}\right)}. \tag{3.89}
\end{aligned}$$

Далее записали уравнения моноцентровой гомополимеризации

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p^{\text{каж}}\mu_{00}[M], \tag{3.90}$$

$$\frac{d\mu_{00}}{dt} = -k_t^{\text{каж}}\mu_{00}, \tag{3.91}$$

где μ_{00} – концентрация растущих цепей.

Решили уравнение (3.91):

$$\mu_{00} = \mu_{00}|_{t=0}e^{-k_t^{\text{каж}}t} \tag{3.92}$$

и подставили решение (3.92) в уравнение (3.90), приведя его к следующему виду

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p^{\text{каж}}\mu_{00}|_{t=0}e^{-k_t^{\text{каж}}t}[M].$$

Аналитически решили получившееся обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{[M]} &= -k_p^{\text{каж}} \mu_{00}|_{t=0} e^{-k_t^{\text{каж}} t} dt, \\ \ln \frac{[M]}{[M]_0} &= \frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0} e^{-k_t^{\text{каж}} t} - \frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0}, \\ [M] &= [M]_0 e^{-\frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0} + \frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0} e^{-k_t^{\text{каж}} t}}. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Из определения конверсии мономера следует, что

$$[M] = (1 - U)[M]_0. \quad (3.94)$$

Из уравнений (3.93) и (3.94) получили следующее равенство

$$U = 1 - e^{-\frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0} + \frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0} e^{-k_t^{\text{каж}} t}},$$

которое при $t \rightarrow \infty$ позволяет рассчитать предельную конверсию мономера (эквивалентом которой в случае полицентровой сополимеризации является предельный выход сополимера)

$$U_{\text{пр}} = 1 - e^{-\frac{k_p^{\text{каж}}}{k_t^{\text{каж}}} \mu_{00}|_{t=0}}.$$

Из этого следует, что

$$k_t^{\text{каж}} = \frac{k_p^{\text{каж}} \mu_{00}|_{t=0}}{\ln \frac{1}{1 - U_{\text{пр}}}}. \quad (3.95)$$

С учетом уравнений (3.89) и (3.95) уравнение (3.87) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & \frac{k_{t21} q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + k_{t22} (1 - q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right)}{q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + (1 - q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right)} = \\ &= \frac{1}{q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + (1 - q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right)} \frac{\mu_{00}|_{t=0}}{\ln \frac{1}{1 - U_{\text{пр}}}}, \\ & k_{t21} q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + k_{t22} (1 - q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right) = \frac{\mu_{00}|_{t=0}}{\ln \frac{1}{1 - U_{\text{пр}}}}. \end{aligned} \quad (3.96)$$

$\mu_{00}|_{t=0}$ для всех q определили на основе экспериментальных данных по уравнению

$$\mu_{00}|_{t=0} = \frac{1}{k_p^{\text{каж}}} \left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=0}.$$

Подобрали такие значения k_{t21} и k_{t22} , при которых суммарное для всех q расхождение левой и правой частей уравнения (3.96) является минимальным. Минимизацию этого расхождения осуществляли с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0.

В результате установили значения

$$k_{t11} = 2.11 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{t21} = 2.11 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{t31} = 2.11 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{t41} = 2.11 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{t22} = 6.36 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{t32} = 6.36 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

которые позволили удовлетворительно описать экспериментальные временные зависимости выхода сополимера U при проведении сополимеризации по способам 1 и 2, что продемонстрировано на рис. 3.2.

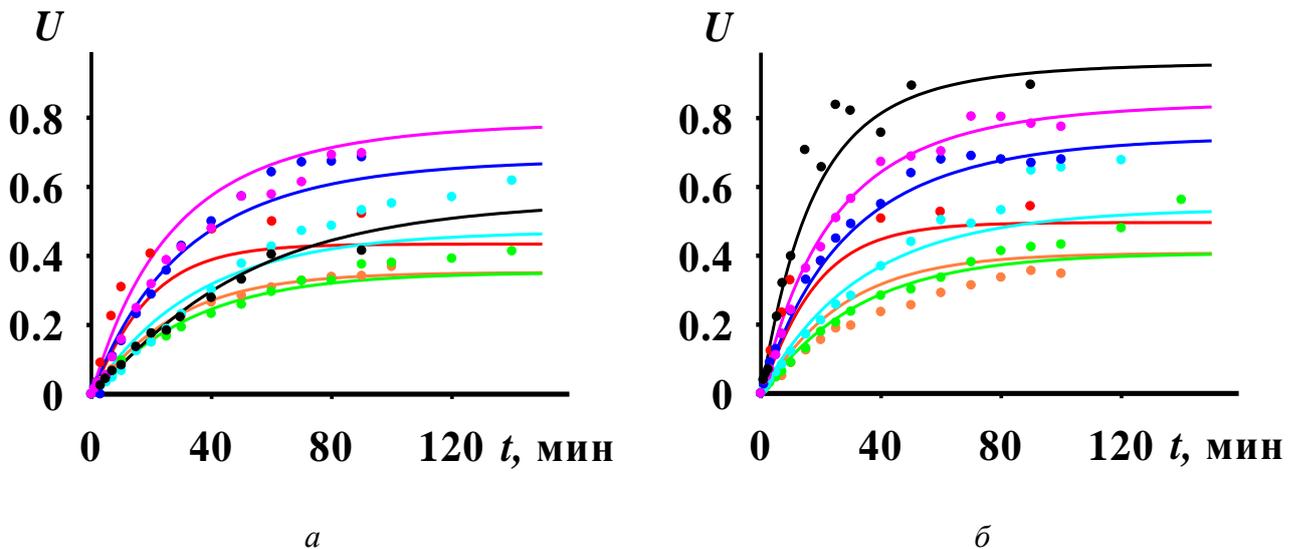


Рис. 3.2. Временные зависимости выхода сополимера U в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способам 1 (а) и 2 (б): $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C , мольная доля бутадиена в исходной смеси мономеров $q = 0$ (красный) 0.2 (оранжевый), 0.4 (зеленый), 0.6 (голубой), 0.8 (синий), 0.9 (пурпурный), 1 (черный); точки – эксперимент [46, 97], линии – расчет

Этап IV. Поиск значений констант k_M и k_C .

Значения констант k_M и k_C установили, исходя из следующих предпосылок. Скорости реакций передачи цепи не влияют на временные зависимости выхода сополимера U и относительных активностей активных центров S (так как при передаче цепи количество активных центров и их тип не меняется). Поэтому значения констант скоростей реакций k_M и k_C при известных значениях всех остальных констант скоростей реакций могут быть определены на основе временных зависимостей M_n и M_w сополимера бутадиена и изопрена.

По определению

$$M_n = \sum_x n_x M_{nx}, M_w = \sum_x w_x M_{wx}, \quad (3.97)$$

где n_x и w_x — это численная и массовая доли сополимера, полученного на активных центрах типа x .

Экспериментальные значения относительных активностей активных центров S_x определили в работах [46, 97] в результате решения обратной задачи молекулярно-массового распределения сополимера бутадиена и изопрена. В рамках методики данного решения активным центрам каждого типа соответствует свой диапазон значений молекулярных масс цепей сополимера, которые данный активный центр производит. S_x равна массовой доле цепей сополимера, попавших в диапазон молекулярных масс, соответствующих активному центру типа x в общем молекулярно-массовом распределении сополимера. То есть

$$S_x = w_x. \quad (3.98)$$

Численные доли сополимера n_x пересчитали через массовые доли сополимера w_x :

$$n_x = \frac{\frac{w_x}{M_{nx}}}{\sum_z \frac{w_z}{M_{nz}}} = \frac{\frac{S_x}{M_{nx}}}{\sum_z \frac{S_z}{M_{nz}}}. \quad (3.99)$$

После подстановки уравнений (3.98) и (3.99) в уравнения (3.97) получили следующие уравнения, связывающие средние молекулярные массы сополимера и средние молекулярные массы сополимерных цепей, полученных на активных центрах каждого типа для случая $q < 1$.

$$M_n = \frac{\frac{S_2}{M_{n2}}}{\frac{S_2}{M_{n2}} + \frac{S_3}{M_{n3}}} M_{n2} + \frac{\frac{S_3}{M_{n3}}}{\frac{S_2}{M_{n2}} + \frac{S_3}{M_{n3}}} M_{n3} = \frac{1}{\frac{S_2}{M_{n2}} + \frac{S_3}{M_{n3}}}, \quad (3.100)$$

$$M_w = S_2 M_{w2} + S_3 M_{w3}, \quad (3.101)$$

Согласно кинетической схеме (2.1)-(2.5), цепи сополимера, получаемые на активных центрах каждого типа, имеют молекулярно-массовое распределение Флори [40, 57]. Для распределения Флори

$$M_{nx} = \frac{m}{\lambda_x}, \quad M_{wx} = \frac{2m}{\lambda_x},$$

где m – молекулярная масса мономерного звена (в случае сополимера в качестве m следует использовать среднемассовое значение $m_{cp} = qm_1 + (1+q)m_2$,

$$\lambda_x = \frac{W_{tx}}{W_{px}},$$

W_{tx} – скорость ограничения роста цепи на активных центрах типа x , W_{px} – скорость роста цепи на активных центрах типа x .

Скорость роста цепи на активных центрах типа x равна

$$W_{px} = k_{px11}\mu_{x100}[M_1] + k_{px21}\mu_{x200}[M_1] + k_{px22}\mu_{x200}[M_2] + k_{px12}\mu_{x100}[M_2], \quad (3.102)$$

$$W_{px} = (k_{px11}\mu_{x100}q + k_{px21}\mu_{x200}q + k_{px22}\mu_{x200}(1-q) + k_{px12}\mu_{x100}(1-q))[M],$$

$$W_{px} = (k_{px11}\mu_{x100}q + k_{px22} \frac{k_{px11}(1-q)}{k_{px22}q} \mu_{x100}q + k_{px22} \frac{k_{px11}(1-q)}{k_{px22}q} \mu_{x100}(1-q) + k_{px11}\mu_{x100}(1-q))[M],$$

$$W_{px} = \left(\frac{q^2 + 2q(1-q) + (1-q)(1-q)}{q} \right) k_{px11}\mu_{x100}[M],$$

$$W_{px} = k_{px11}\mu_{x100} \frac{[M]}{q}, \quad (3.103)$$

Скорость ограничения роста цепи на активных центрах типа x равна

$$W_{tx} = k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] + k_{Mx21}\mu_{x200}[M_1] + k_{Mx22}\mu_{x200}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x100}[C] + k_{Cx2}\mu_{x200}[C] + k_{tx1}\mu_{x100} + k_{tx2}\mu_{x200}. \quad (3.104)$$

При условии, что начальная концентрация сокатализатора $[C]$ не меняется, разграничить вклад передачи цепи на молекулы мономеров и вклад передачи цепи на молекулу сокатализатора в общей скорости ограничения роста цепи невозможно. Поэтому искали суммарное значение констант скоростей передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора. Исходя из этого, сгруппировали слагаемые в уравнении (3.104) следующим образом:

$$\begin{aligned} & k_{Mx11}\mu_{x100}[M_1] + k_{Mx12}\mu_{x100}[M_2] + k_{Cx1}\mu_{x100}[C] = \\ & = (k_{Mx11}q[M] + k_{Mx12}(1-q)[M] + k_{Cx1}[C])\mu_{x100} = \\ & = (k_{Mx11}q + k_{Mx12}(1-q) + k_{Cx1}q\frac{[C]}{[M]} + k_{Cx1}(1-q)\frac{[C]}{[M]})\mu_{x100}[M] = \\ & = (k_{trx11}q + k_{trx12}(1-q))\mu_{x100}[M] \end{aligned}$$

где

$$k_{trx11} = k_{Mx11} + k_{Cx1}\frac{[C]}{[M]},$$

$$k_{trx12} = k_{Mx12} + k_{Cx1}\frac{[C]}{[M]}.$$

По аналогии

$$k_{trx21} = k_{Mx21} + k_{Cx2}\frac{[C]}{[M]},$$

$$k_{trx22} = k_{Mx22} + k_{Cx2}\frac{[C]}{[M]}.$$

Также приняли допущение, что константы скоростей деактивации активных центров k_t меньше констант скоростей передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора k_{tr} . Использование такого допущения требует сравнения значений констант скоростей реакций k_t и k_M после их нахождения и дополнительной калибровки этих значений, если допущение окажется неверным.

В результате преобразовали уравнение (3.104) к следующему виду:

$$\begin{aligned} W_{tx} = & (k_{trx11}q[M] + k_{trx12}(1-q)[M] + \\ & + \frac{k_{px11}(1-q)}{k_{px22}q}(k_{trx21}q[M] + k_{trx22}(1-q)[M]))\mu_{x100}. \end{aligned} \quad (3.105)$$

После подстановки уравнений (3.103) и (3.105) в уравнения (3.100) и (3.101) получили уравнения для расчета среднечисленной M_{nx} и среднемассовой M_{wx} молекулярных масс цепей сополимера, получаемого на активных центрах типа x :

$$M_{nx} = \frac{(m_1q + m_2(1-q))k_{px11}\mu_{x100} \frac{[M]}{q}}{(k_{trx11}q[M] + k_{trx12}(1-q)[M] + \frac{k_{px11}(1-q)}{k_{px22}q}(k_{trx21}q[M] + k_{trx22}(1-q)[M]))\mu_{x100}},$$

$$M_{nx} = \frac{(m_1q + m_2(1-q))}{k_{trx11} \frac{q^2}{k_{px11}} + k_{trx12} \frac{(1-q)q}{k_{px11}} + k_{trx21} \frac{(1-q)q}{k_{px22}} + k_{trx22} \frac{(1-q)^2}{k_{px22}}} \quad (3.106)$$

$$M_{wx} = \frac{2(m_1q + m_2(1-q))}{k_{trx11} \frac{q^2}{k_{px11}} + k_{trx12} \frac{(1-q)q}{k_{px11}} + k_{trx21} \frac{(1-q)q}{k_{px22}} + k_{trx22} \frac{(1-q)^2}{k_{px22}}} \quad (3.107)$$

Уравнения (3.106) и (3.107) использовали для расчета средних молекулярных масс сополимера по уравнениям (3.100) и (3.101). Подобрали такие значения констант k_{tr} , при которых суммарное для всех q расхождение между экспериментальными значениями среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера и соответствующими значениями, рассчитанными по уравнениям (3.100) и (3.101), будет минимальным. Минимизацию этого расхождения осуществляли с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0.

В результате установили значения

$$k_{M111} = 2.00 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M211} = 1.81 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}},$$

$$k_{M212} = 2.82 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M221} = 1.25 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M222} = 9.82 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}},$$

$$k_{M311} = 2.26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M312} = 2.05 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M321} = 1.18 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}},$$

$$k_{M322} = 7.81 \cdot 10^{-1} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}, k_{M411} = 5.00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}},$$

которые позволили удовлетворительно описать экспериментальные временные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера при проведении сополимеризации по способам 1 и 2, что продемонстрировано на рис. 3.3.

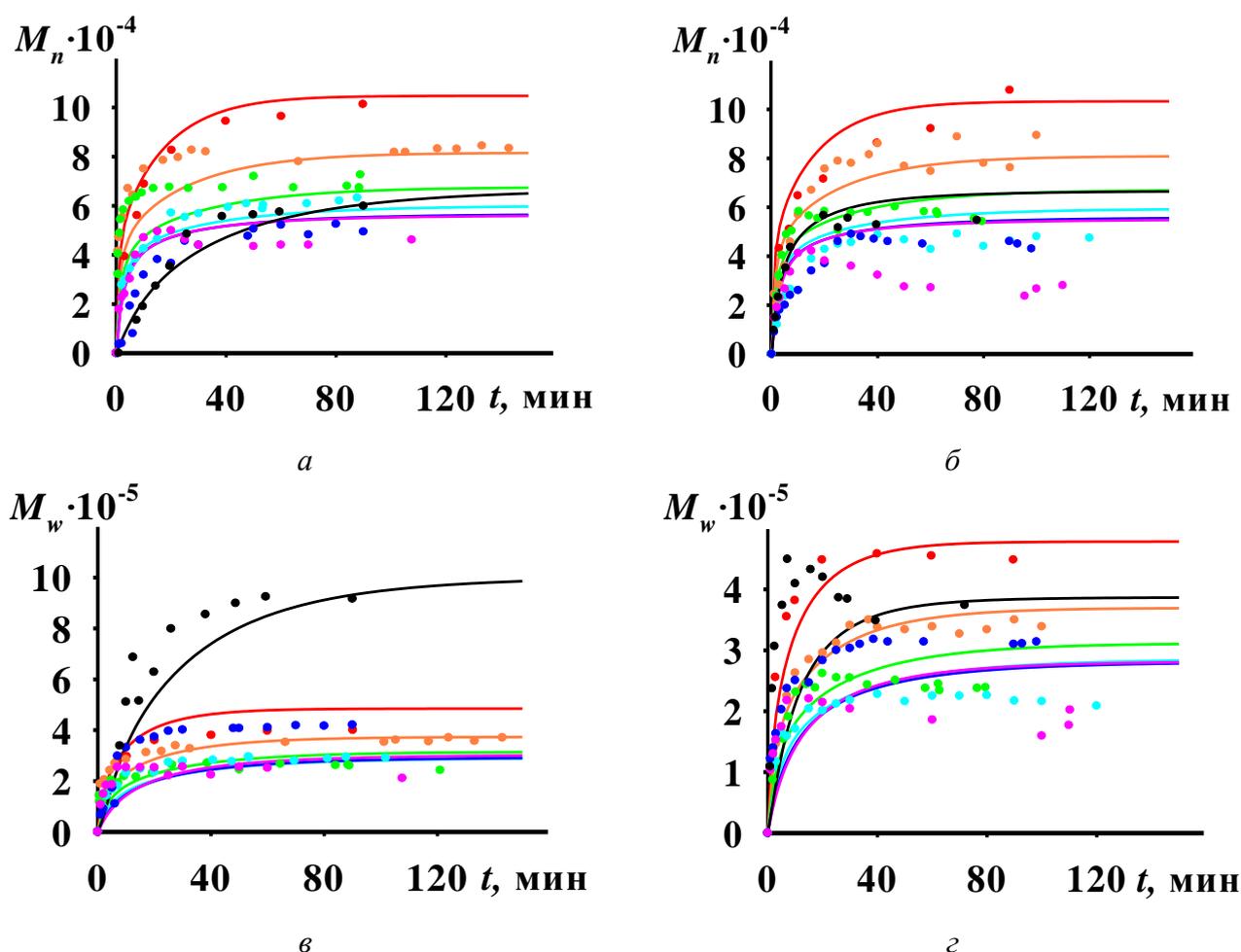


Рис. 3.3. Временные зависимости среднечисленной M_n (а, б) и среднемассовой M_w (в, г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способам 1 (а, в) и 2 (б, г): $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C , мольная доля бутадиена в исходной смеси мономеров $q = 0$ (красный) 0.2 (оранжевый), 0.4 (зеленый), 0.6 (голубой), 0.8 (синий), 0.9 (пурпурный), 1 (черный); точки – эксперимент [46, 97], линии – расчет

3.3 Оценка адекватности кинетической модели и точности установления ее параметров

Адекватность построенной кинетической модели подтвердили в результате оценки того, насколько точно кинетическая модель воспроизводит экспериментальные данные, использованные для решения обратной кинетической задачи. Количественной мерой этого сравнения служили средние абсолютные ошибки в процентах (mean absolute percentage error, MAPE). MAPE для выхода

сополимера δU , среднечисленной молекулярной массы сополимера δM_n , среднемассовой молекулярной массы сополимера δM_w равны соответственно

$$\delta U = \frac{1}{J_U} \sum_j \left| \frac{U_j^{\text{расч}} - U_j^{\text{эксп}}}{U_j^{\text{эксп}}} \right| = 11.2\%,$$

$$\delta M_n = \frac{1}{J_{M_n}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^{\text{расч}} - M_{n,j}^{\text{эксп}}}{M_{n,j}^{\text{эксп}}} \right| = 18.6\%,$$

$$\delta M_w = \frac{1}{J_{M_w}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^{\text{расч}} - M_{w,j}^{\text{эксп}}}{M_{w,j}^{\text{эксп}}} \right| = 16.5\%,$$

где J_U , J_{M_n} , J_{M_w} – суммарное количество соответствующих экспериментальных точек, j – порядковый номер экспериментальной точки.

В работах [46, 97], экспериментальные данные из которых использовали для решения обратной кинетической задачи, каждая экспериментальная кривая приведена в единственном числе (то есть подробная информация о воспроизводимости экспериментальных данных отсутствует). Это не позволило использовать методы статистического анализа для оценки адекватности построенной кинетической модели). Поэтому МАРЕ сравнивали с соответствующими относительными экспериментальными ошибками $\delta U^{\text{эксп}}$, $\delta M_n^{\text{эксп}}$, $\delta M_w^{\text{эксп}}$, характерными для экспериментальных методик, с использованием которых выход, среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы сополимера бутадиена и изопрена определяли в работах [46, 97]. Согласно оценкам из работ [128, 129] $\delta U^{\text{эксп}} = 15\%$, $\delta M_n^{\text{эксп}} = 33.4\%$, $\delta M_w^{\text{эксп}} = 17.7\%$.

Таким образом, построенную кинетическую модель признали адекватной, поскольку выполнены все условия

$$\delta U < \delta U^{\text{эксп}}, \delta M_n < \delta M_n^{\text{эксп}}, \delta M_w < \delta M_w^{\text{эксп}}. \quad (3.108)$$

МАРЕ для относительных активностей активных центров δS равно

$$\delta S = \sum_x \frac{1}{J_{Sx}} \sum_j \left| \frac{S_{x,j}^{\text{расч}} - S_{x,j}^{\text{эксп}}}{S_{x,j}^{\text{эксп}}} \right| = 33.4\%,$$

но это значение не использовали для проверки адекватности кинетической модели, поскольку значения S_x определяются в результате решения обратной

задачи молекулярно-массового распределения и являются в значительной мере расчетным, а не экспериментальным результатом.

Значения констант скоростей реакций, полученные в результате решения обратной кинетической задачи, приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Значения констант скоростей реакций сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, полученные в результате решения обратной кинетической задачи, с их интервалами неопределенности

k	Номера типов активных центров x			
	1	2	3	4
Реакции роста цепи ¹				
k_{px11}, k_{px12}	$6^{+5.7}_{-4.2}$	$1.63^{+0.95}_{-0.36} \cdot 10^2$	$7.68^{+0.92}_{-2.07} \cdot 10^2$	$3.23^{+1.75}_{-1.00} \cdot 10^3$
k_{px21}, k_{px22}	0	$7.20^{+8.64}_{-1.44} \cdot 10^2$	$4.40^{+0.18}_{-1.06} \cdot 10^3$	0
Реакции перехода активных центров различных типов друг в друга ²				
k_{cx11}	–	0	0	0
k_{cx21}	0	–	$1.77^{+3.19}_{-0.44} \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$
k_{cx31}	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$2.63^{+1.03} \cdot 10^{-3}$	–	$4.12^{+2.64}_{-1.77} \cdot 10^{-1}$
k_{cx41}	$1.49^{+4.47}_{-1.07} \cdot 10^{-3}$	$3.28^{+9.84}_{-2.13} \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-6}$	–
k_{cx12}	–	0	0	0
k_{cx22}	0	–	$9.62 \cdot 10^{-3}$	0
k_{cx32}	0	$2.07^{+0.31}_{-1.32} \cdot 10^{-2}$	–	0
k_{cx42}	0	0	0	–
Реакции деактивации активных центров ²				
k_{tx1}	$2.11^{+19.00} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+0.72}_{-1.46} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+2.95}_{-0.46} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+12.24} \cdot 10^{-2}$
k_{tx2}	0	$6.36^{+3.94}_{-4.20} \cdot 10^{-2}$	$6.36^{+8.90}_{-1.27} \cdot 10^{-2}$	0
Реакции передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора ¹				
k_{trx11}	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.81^{+3.98}_{-0.74} \cdot 10^{-1}$	$2.26^{+4.07}_{-1.33} \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$
k_{trx12}	0	$2.82^{+14.1}_{-2.59} \cdot 10^{-1}$	$2.05^{+2.62}_{-0.37} \cdot 10^{-1}$	0
k_{trx21}	0	$1.25^{+6.25}_{-1.15}$	$1.18^{+1.47}_{-0.21}$	0
k_{trx22}	0	$9.82^{+21.60}_{-3.93} \cdot 10^{-1}$	$7.81^{+3.59}_{-0.51} \cdot 10^{-1}$	0

¹ размерность констант скоростей реакций – л/(моль·мин);

² размерность констант скоростей реакций – мин⁻¹.

Для каждой константы скорости реакции указан интервал неопределенности – диапазон значений этой константы, в пределах которого выполняются условия (3.108). При определении интервала неопределенности каждой константы ее значение изменяли с фиксированным шагом (примерно 5% от получившейся в итоге ширины интервала неопределенности), значения остальных констант скоростей реакций при этом оставляли неизменными (равными значениям, найденным в результате решения обратной кинетической задачи). У интервалов неопределенности отдельно искали левую и правую границы, постепенно отклоняя значения констант скоростей реакций от значения, найденного в результате решения обратной кинетической задачи, в меньшую и большую сторону соответственно. Поиск значения каждой границы прекращали либо, когда переставало выполняться хотя бы одно из условий (3.108), либо, когда достигались условные предельные значения констант скоростей реакций, дальше которых поиск границы интервалов неопределенности переставал иметь смысл. Для нижней границы – это значение равно 0. Для верхней границы – это 10-кратное значения параметра, найденное в результате решения обратной кинетической задачи. Если границы интервалов неопределенности в табл. 3.2 не указаны, они соответствуют этим предельным значениям.

Построена кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена, учитывающая полицентровость каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и временную динамику изменения концентраций ее активных центров различных типов. Уравнения кинетической модели записаны с использованием метода производящих функций и позволяют рассчитывать временную зависимость выхода и молекулярно-массовых характеристик сополимера бутадиена и изопрена. В результате решения обратной кинетической задачи установлено 32 ненулевых значения констант скоростей реакций рассматриваемой сополимеризации при температуре 25°C. При решении обратной кинетической

задачи реализован принцип декомпозиции этого решения – решение разбито на 4 этапа: поиск значений констант скоростей реакций роста цепи k_p (Этап I), перехода активных центров различных типов друг в друга k_c (Этап II), деактивации активных центров k_t (Этап III), передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора k_{tr} (Этап IV). Такая декомпозиция позволила облегчить решение обратной кинетической задачи и сэкономить вычислительные мощности. Адекватность кинетической модели подтверждена сравнением экспериментальных и расчетных данных. Показано, что средние абсолютные ошибки в процентах (МАРЕ) для выхода, среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера (11.2%, 18.6%, 16.5% соответственно) меньше относительных экспериментальных ошибок (15%, 33.4%, 17.7%). Установлены полные диапазоны значений каждой константы скорости реакции (называемые интервалами неопределенности), в границах которых кинетическая модель описывает экспериментальные данные в пределах их экспериментальных ошибок. Показано, что 9 из 32 ненулевых констант скоростей реакций (из них 5 констант скоростей перехода активных центров различных типов друг в друга, 2 константы скорости деактивации активных центров и 2 константы скорости передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора) имеют нижнюю границу интервала неопределенности, равную 0. Исключение каждой из этих реакций (в отдельности) из кинетической модели не приведет к увеличению погрешности кинетической модели выше экспериментальной погрешности.

Кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена имеет следующие недостатки.

1. Кинетическая модель не позволила отследить влияние условий сополимеризации на состав сополимера. Технически кинетическая модель позволяет рассчитывать состав сополимера (мольную долю бутадиеновых звеньев в составе сополимера Q) по уравнению:

$$Q = \frac{\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}}{\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01}}$$

Однако все экспериментальные составы сополимера бутадиена и изопрена, полученного в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ из работ [46, 97] равны составу реакционной смеси, поэтому отслеживать влияние условий сополимеризации на состав сополимера в рамках кинетического моделирования бессмысленно. Но при исследовании синтеза другого полидиена в присутствии другой каталитической системы уравнения данной кинетической модели с переиндентифицированными значениями констант скоростей реакций позволят это влияние отследить.

2. Уравнения кинетической модели не позволяют рассчитать изомерный состав звеньев сополимера и его стереорегулярность. Это сделано намеренно, чтобы не усложнять уравнения кинетической модели. В случае необходимости такого расчета уравнения кинетической модели могут быть модифицированы путем расщепления реакций роста цепи на активных центрах типа x для всех x на отдельные реакции, каждая из которых приводит к формированию мономерного звена определенного строения. Константы скоростей этих реакций могут быть идентифицированы так, чтобы описать экспериментальный изомерный состав звеньев сополимера. Доли триад звеньев в составе сополимера могут быть рассчитаны на основе изомерного состава его звеньев в рамках марковской статистики.

3. Кинетическая модель записана в псевдогомогенном приближении, то есть не учитывает стадии диффузии молекул мономеров к поверхности частиц каталитической системы и внутрь их пор. Тем не менее, кинетическая модель позволила описать экспериментальные данные о кинетике сополимеризации бутадиена и изопрена, что является достаточным основанием для правомочности использования псевдогомогенного приближения. На практике это означает, что если процессы диффузии мономеров влияют на скорость сополимеризации, то найденные значения констант скоростей реакций являются кажущимися значениями.

Несмотря на перечисленные недостатки кинетической модели, результаты, представленные в главе 3, обладают научной новизной и теоретической

значимостью, поскольку в главе 3 описан новый метод решения обратной кинетической задачи для сополимеризации бутадиена и изопрена, основанный на декомпозиции решения. При этом, поскольку каждую константу скорости реакции находили на основе тех экспериментальных данных, на которые она оказывает наибольшее влияние, найденное решение обладает малой степенью неопределенности. Получены уравнения, связывающие кажущиеся значения констант скоростей реакций (значения констант скоростей реакций в рамках кинетической модели моноцентральной гомополимеризации, которые позволяют этой кинетической модели удовлетворительно воспроизвести экспериментальные кинетические закономерности полицентровой сополимеризации) с их истинными значениями для полицентровой сополимеризации. Представленный метод решения обратной кинетической задачи применим для поиска констант скоростей реакций целого класса химических процессов – процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта.

Поскольку точность кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ признана удовлетворительной, с ее использованием проведены вычислительные эксперименты.

Результаты, представленные в главе 3 диссертации, опубликованы в статье [130] и тезисах докладов конференций [131-133].

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРА

В главе 4 описано решение 3-ой задачи диссертации. В этой главе представлены следующие результаты данного диссертационного исследования.

1. Построение комплексной модели сополимеризации бутадиена и изопрена, которая объединяет описанную в п. 1.9 гидродинамическую модель диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и описанную в главе 3 кинетическую модель сополимеризации бутадиена и изопрена за счет вспомогательных уравнений (1.5), (2.60)-(2.64). Количественное описание связи между условиями турбулизации реакционной смеси, размерами частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ после воздействия на них турбулентности реакционной смеси, концентрацией активных центров этой каталитической системы, кинетикой сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовыми характеристиками сополимера с использованием построенной комплексной модели сополимеризации бутадиена и изопрена.

2. Проведение вычислительных экспериментов. Накопление в результате расчета с использованием комплексной модели сополимеризации бутадиена и изопрена данных о влиянии условий турбулизации реакционной смеси (определяемыми геометрическими параметрами трубчатого турбулентного аппарата и линейной скоростью подачи в него реакционной смеси) на размеры частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ после воздействия на них турбулентности реакционной смеси, концентрации активных центров этой каталитической системы, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера.

3. Анализ влияния средней и максимальной кинетической энергии турбулентности, среднего времени пребывания частиц каталитической системы

$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате – на степень диспергирования этих частиц, скорость сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики сополимера.

4. Формулирование научно обоснованных рекомендаций по управлению условиями турбулизации реакционной смеси для целенаправленного синтеза в присутствии гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта сополимеров с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

4.1 Количественное описание связи между условиями турбулизации реакционной смеси, активностью каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, кинетикой сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовыми характеристиками сополимера

Влияние условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции на скорость сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярные массы сополимера оценили с использованием вычислительных экспериментов. Расчеты в рамках вычислительных экспериментов разбили на следующие этапы (расчеты на каждом последующем этапе осуществляются на основе результатов предыдущего этапа).

Этап 1. Задание исходных данных для расчета. Исходные данные соответствуют описанию сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ из п. 1.8 за исключением изменений отдельных условий турбулизации реакционной смеси (геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата и линейной скорости подачи в него реакционной смеси), описанных в табл. 1.3. Для каждой новых условий турбулизации реакционной смеси, возникающих при изменении геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата и скорости подачи в него реакционной смеси, проводили отдельный расчет.

Этап 2. Расчет с использованием гидродинамической модели, описанной в п. 1.9, турбулентности реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции (количественно выраженной кинетической энергией турбулентности K и скоростью ее диссипации ε) на основе законов сохранения массы, импульса и энергии реакционной смеси и уравнений K - ε модели турбулентности. Расчет распределений частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после выхода из трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции dq/dr на основе значений скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ε и уравнений модели популяционного баланса частиц каталитической системы (1.1)-(1.3).

Этап 3. Расчет с использованием уравнения (1.5) концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ μ для случая гомополимеризации бутадиена (то есть для случая $q = 1$) на основе распределений частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после выхода из трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции dq/dr .

Расчеты в рамках этапов 1-3 выполнены ранее в работе [100] для гомополимеризации бутадиена. Результаты этих расчетов взяты из работы [100] без изменений. Результаты расчетов, проведенных в рамках этапов 1-3, а именно рассчитанные концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ μ для случая гомополимеризации бутадиена (то есть для случая $q = 1$) при различных условиях турбулизации реакционной смеси, позволяют в дальнейшем рамках этапов расчета 4 и 5 подобрать для различных условий турбулизации реакционной смеси параметры a и b уравнения (2.60). Тем самым результаты расчетов, проведенных в рамках этапов 1-3, позволяют установить зависимость концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ $\mu_{\text{расч}}$ от q для любого q при различных условиях турбулизации реакционной смеси.

Этап 4. Расчет концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ для случая сополимеризации бутадиена и изопрена. В рамках данного этапа расчетов для каждого значения концентрации активных центров μ , полученного в результате расчета на этапе 3, подобрали такие новые параметры a и b множителя $(1 + aq + bq^2)$ в уравнении (2.60), чтобы расхождение между значением μ , полученным с использованием уравнения (1.5) на этапе 3, и значением $\mu_{\text{расч}}$, полученным с использованием уравнения (2.60) при $q = 1$, было бы минимальным. Минимизацию этого расхождения осуществляли с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0. Поскольку для каждого $\mu_{\text{расч}}$ (рассчитываемого с использованием уравнения (2.60)) два значения (a и b) искали на основе только одного значения μ (рассчитываемого с использованием уравнения (1.5)), необходимо было дополнительное условие для поиска a и b . Этим условием было минимальное расхождение между новыми значениями a и b и значениями a_0 и b_0 из исходного уравнения (2.60). Поэтому на этом этапе алгоритма для поиска a и b минимизировали следующую целевую функцию:

$$\left(1 - \frac{\mu_{\text{расч}}}{\mu}\right)^2 + 0.1 \left(1 - \frac{a}{a_0}\right)^2 + 0.1 \left(1 - \frac{b}{b_0}\right)^2.$$

Этап 5. Расчет концентраций активных центров различных типов с использованием уравнений кинетической модели формирования активных центров (2.60)-(2.64) из главы 2 диссертации. Для каждого полученных значений a и b рассчитали $\mu_{\text{расч}}$ с использованием уравнения (2.60) при $q = 0.76$ и $q = 0.85$. Именно такие составы реакционной смеси позволяют получить СКДИ марок СКДИ-24 и СКДИ-15 соответственно, поэтому эти значения q выбрали для проведения вычислительных экспериментов. Для каждого полученного значения $\mu_{\text{расч}}$ рассчитали начальные концентрации активных центров всех типов $\mu_{2100}, \mu_{2200}, \mu_{3100}, \mu_{3200}$ с использованием уравнений (2.61)-(2.64).

Этап 6. Расчет временных зависимостей выхода сополимера U , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера на

основе значений для каждого полученного набора значений $\mu_{2100}, \mu_{2200}, \mu_{3100}, \mu_{3200}$ с использованием уравнений кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ (3.36)-(3.53).

4.2 Влияние условий турбулизации реакционной смеси на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, скорость сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера

На основе проведенных вычислительных экспериментов, результаты которых представлены в табл. 4.1-4.6 и на рис. 4.1-4.12, установили, что турбулентность реакционной смеси в разной степени чувствительна к изменению различных геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата и скорости подачи в него реакционной смеси (изменению входных параметров гидродинамической модели). Согласно табл. 4.1-4.6 и рис. 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 входные параметры гидродинамической модели можно выстроить в следующий ряд, ранжированный по убыванию влияния этих входных параметров на концентрации активных центров каталитической системы $\mu_{\text{расч}}$, которые рассчитываются с использованием уравнения (2.60):

1. отношение диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора:

$$\text{Sens}(K_{\text{макс}}) = 2.98, \text{Sens}(K_{\text{ср}}) = 2.35, \text{Sens}(\tau) = 0.86, \text{Sens}(\mu_{\text{расч}}) = 1.26;$$

2. скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат v

$$\text{Sens}(K_{\text{макс}}) = 1.82, \text{Sens}(K_{\text{ср}}) = 1.65, \text{Sens}(\tau) = 1.80, \text{Sens}(\mu_{\text{расч}}) = 0.99;$$

3. угол раскрытия диффузора α

$$\text{Sens}(K_{\text{макс}}) = 0.45, \text{Sens}(K_{\text{ср}}) = 0.45, \text{Sens}(\tau) = 0.08, \text{Sens}(\mu_{\text{расч}}) = 0.35;$$

4. отношение длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянном диаметре диффузора

$$\text{Sens}(K_{\text{макс}}) = 0.46, \text{Sens}(K_{\text{ср}}) = 0.49, \text{Sens}(\tau) = 1.04, \text{Sens}(\mu_{\text{расч}}) = 0.27;$$

5. количество секций трубчатого турбулентного аппарата

$$Sens(K_{\text{макс}}) = 0.40, Sens(K_{\text{ср}}) = 0.29, Sens(\tau) = 1.00, Sens(\mu_{\text{расч}}) = 0.24;$$

6. отношение длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянных длине секции и отношении диаметра конфузора к диаметру диффузора

$$Sens(K_{\text{макс}}) = 0.73, Sens(K_{\text{ср}}) = 0.80, Sens(\tau) = 0.03, Sens(\mu_{\text{расч}}) = 0.22.$$

Здесь после каждого входного параметра гидродинамической модели X приведены коэффициенты чувствительности выходных параметров Y ($K_{\text{макс}}$ – максимальное значение кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате; $K_{\text{ср}}$ – среднее значение кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате; τ – среднее время пребывания частиц каталитической системы в трубчатом турбулентном аппарате; $\mu_{\text{расч}}$) к изменению этого входного параметра, определенные с использованием уравнения

$$Sens(Y) = \left| \frac{\Delta Y}{\Delta X} \frac{X}{Y} \right|,$$

где X и Y – значения входных и выходных параметров гидродинамической модели при проведении сополимеризации по способу 2, ΔX и ΔY – разница между максимальным и минимальным значением входного параметра из табл. 1.3 и разница между значениями выходного параметра в соответствующих вычислительных экспериментах.

Из представленного ряда видно, что двумя входными параметрами гидродинамической модели, оказывающими наибольшее влияние на концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, являются отношение диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора и скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат. Эти два случая отличаются высокими коэффициентами чувствительности по всем выходным параметрам гидродинамической модели и концентрации активных центров $\mu_{\text{расч}}$. При увеличении значений этих двух входных параметров наблюдается увеличение значений $K_{\text{макс}}$ и $K_{\text{ср}}$, уменьшение значений τ и увеличение значений $\mu_{\text{расч}}$. Это

говорит о том, что несмотря на уменьшение времени воздействия турбулентности реакционной смеси на частицы каталитической системы их степень диспергирования возрастает (табл. 4.2 и 4.5, рис. 4.4, *a* и 4.10, *a*). То есть фактор роста интенсивности турбулентности оказывается сильнее фактора уменьшения времени воздействия турбулентности на частицы каталитической системы при определении степени диспергирования этих частиц.

Другие вычислительные эксперименты также демонстрируют то, что время воздействия турбулентности реакционной смеси на частицы каталитической системы является незначимым параметром. Например, среднее время пребывания частиц в трубчатом турбулентном аппарате практически не меняется при изменении угла раскрытия диффузора α и отношения длины секции L к диаметру диффузора d_d при $L = 48$ мм и $d_k/d_d = 5/8$ ($Sens(\tau) = 0.08$ и $Sens(\tau) = 0.03$ соответственно) В то же время за счет изменения кинетической энергии турбулентности в этих сериях вычислительных экспериментов наблюдается изменение концентрации активных центров ($Sens(\mu_{расч}) = 0.35$ и $Sens(\mu_{расч}) = 0.22$ соответственно). Если также сравнить между собой влияние на сополимеризацию бутадиена и изопрена изменение угла раскрытия диффузора α и изменение отношения длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянном диаметре диффузора, то видно, что в этой серии наблюдаются практически одинаковые значения $Sens(K_{макс})$, $Sens(K_{ср})$, $Sens(\mu_{расч})$ и существенно различные значения $Sens(\tau)$ ($Sens(\tau) = 0.08$ и $Sens(\tau) = 1.04$ соответственно), что также говорит о том, что изменение τ слабо влияет на концентрации активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$.

Рис. 4.1. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – м²/с³] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 8, $v = 0.9$ м/с

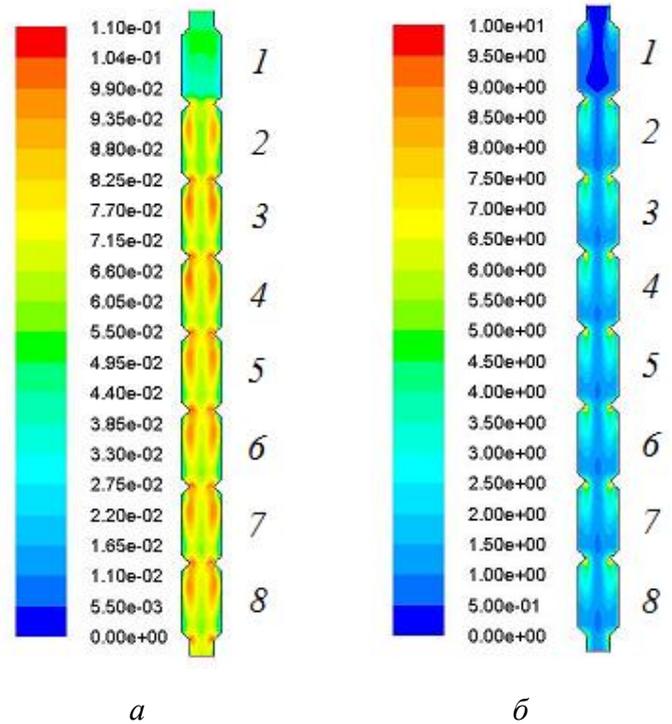


Таблица 4.1

Влияние количества секций трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на значения максимальной (K_{\max}) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

Количество секций	$K_{\max} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$(1 + a + b) \times [A]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
1	0.55	0.45	0.08	5.18	7.41	10.44
2	0.83	0.53	0.16	6.27	9.17	12.83
3	0.99	0.61	0.25	6.36	9.32	13.03
4	1.04	0.64	0.33	6.46	9.46	13.23
5	1.04	0.65	0.41	6.63	9.74	13.60
6	1.04	0.68	0.49	6.92	10.20	14.24
7	1.04	0.68	0.58	6.89	10.15	14.17
8	1.04	0.68	0.66	6.99	10.32	14.40

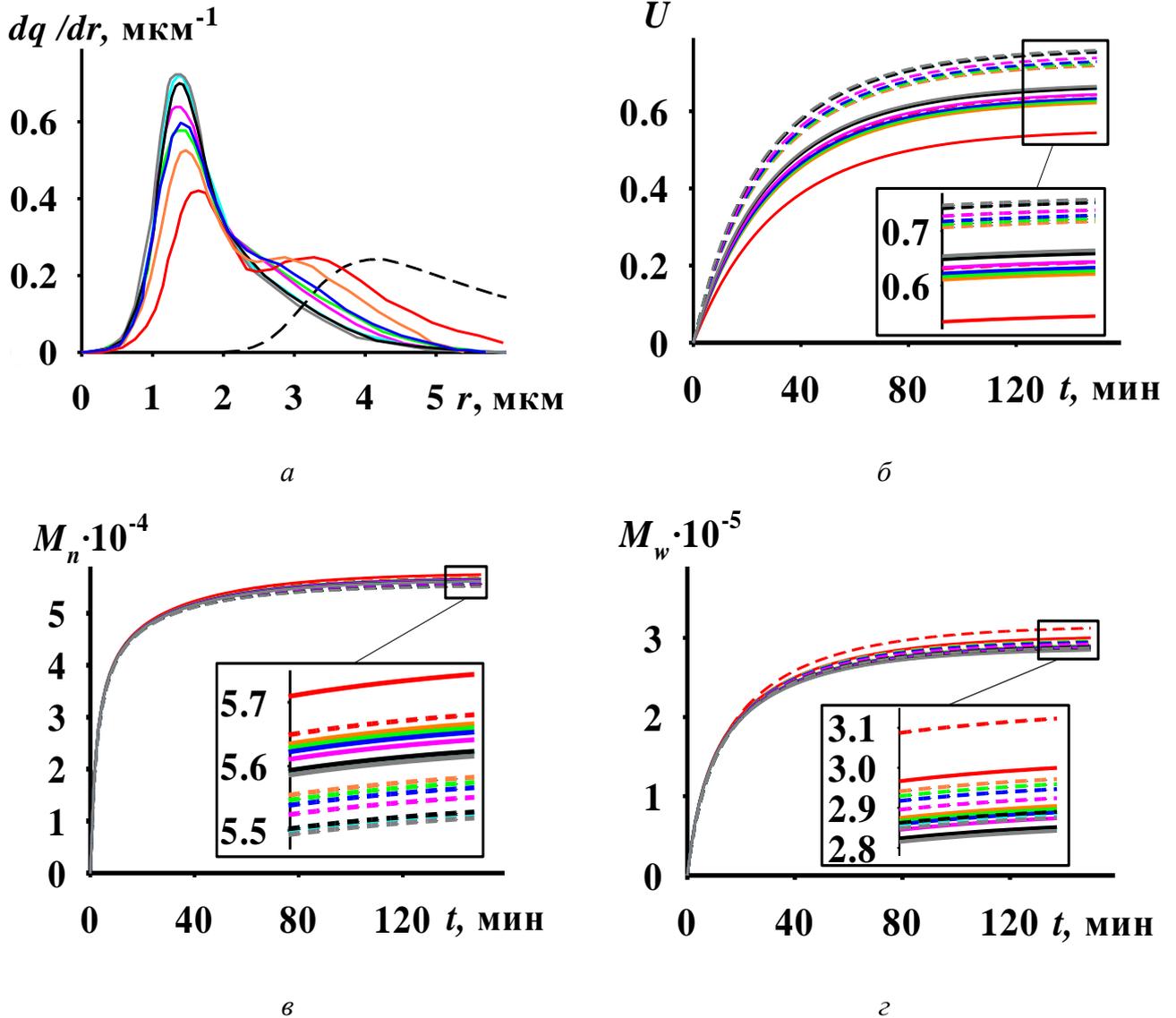


Рис. 4.2. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 1 (красный), 2 (оранжевый), 3 (зеленый), 4 (синий), 5 (пурпурный), 6 (голубой), 7 (черный), 8 (серый), $v = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-г), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-г)

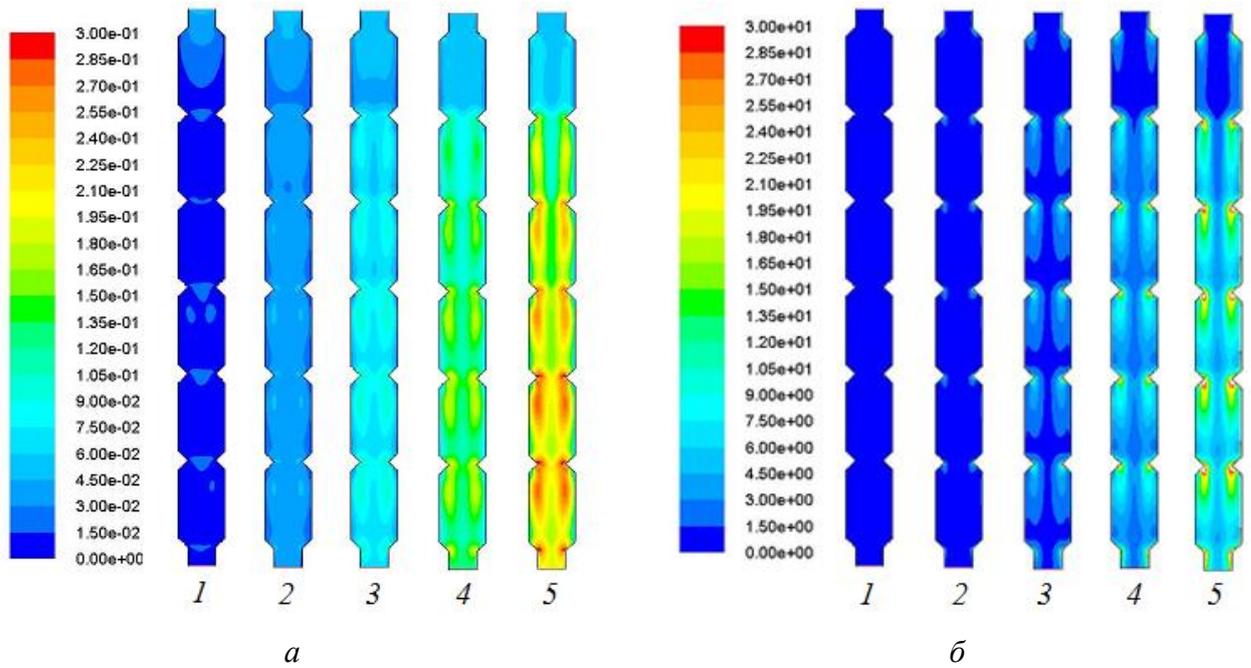


Рис. 4.3. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – м²/с³] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.3$ (1), 0.6 (2), 0.9 (3), 1.2 (4), 1.5 (5) м/с

Таблица 4.2

Влияние скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат (v) на значения максимальной (K_{\max}) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

v , м/с	$K_{\max} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$(1 + a + b) \times$ $[A]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
0.3	0.45	0.14	1.48	3.90	5.35	7.63
0.6	0.75	0.35	0.74	4.84	6.87	9.70
0.9	1.05	0.68	0.49	6.91	10.19	14.23
1.2	1.80	1.12	0.37	9.60	14.50	20.10
1.5	3.00	1.64	0.3	12.35	18.93	26.13

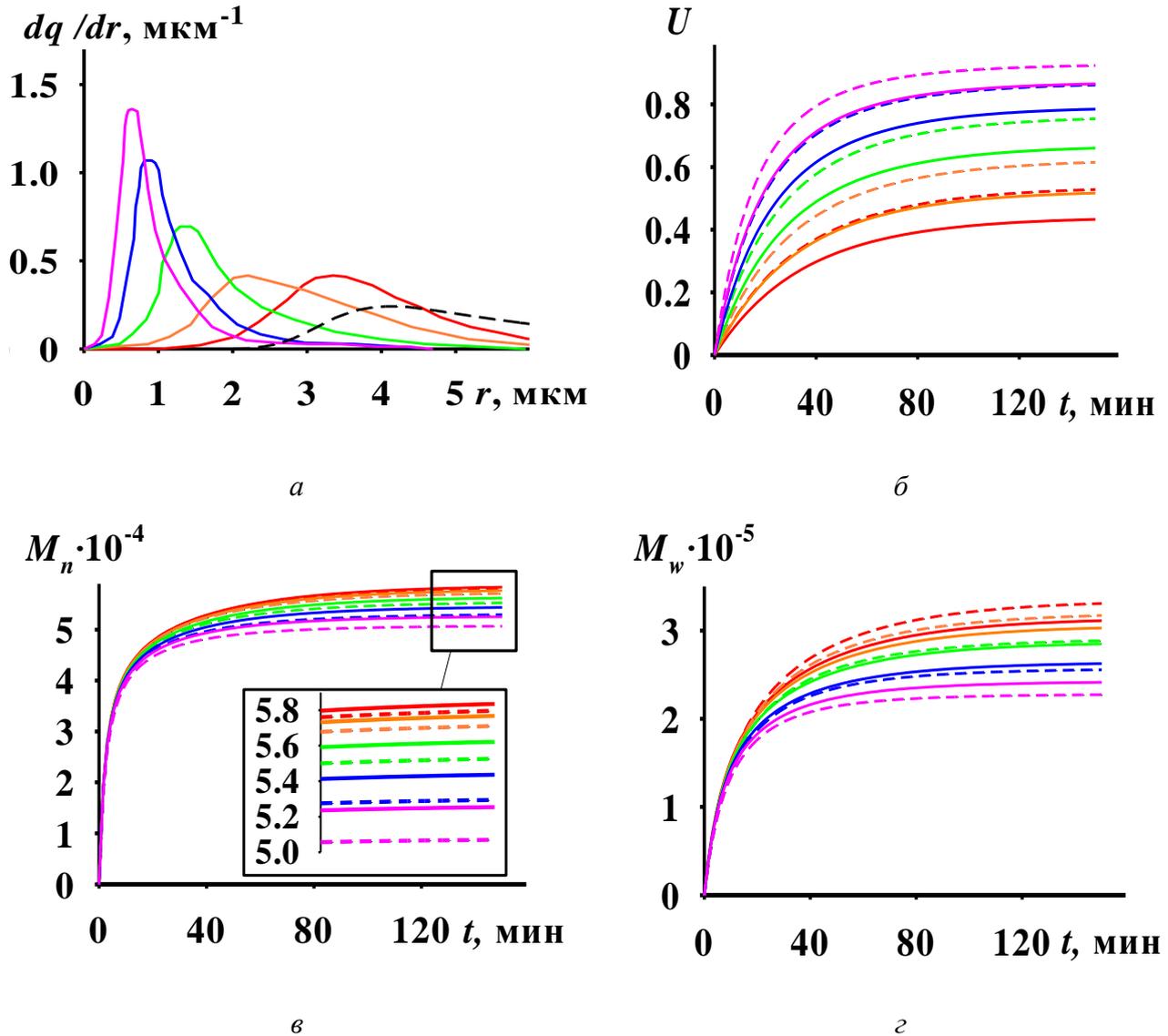


Рис. 4.4. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (з) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.3$ (красный), 0.6 (оранжевый), 0.9 (зеленый), 1.2 (синий), 1.5 (пурпурный) м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-з), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-з)

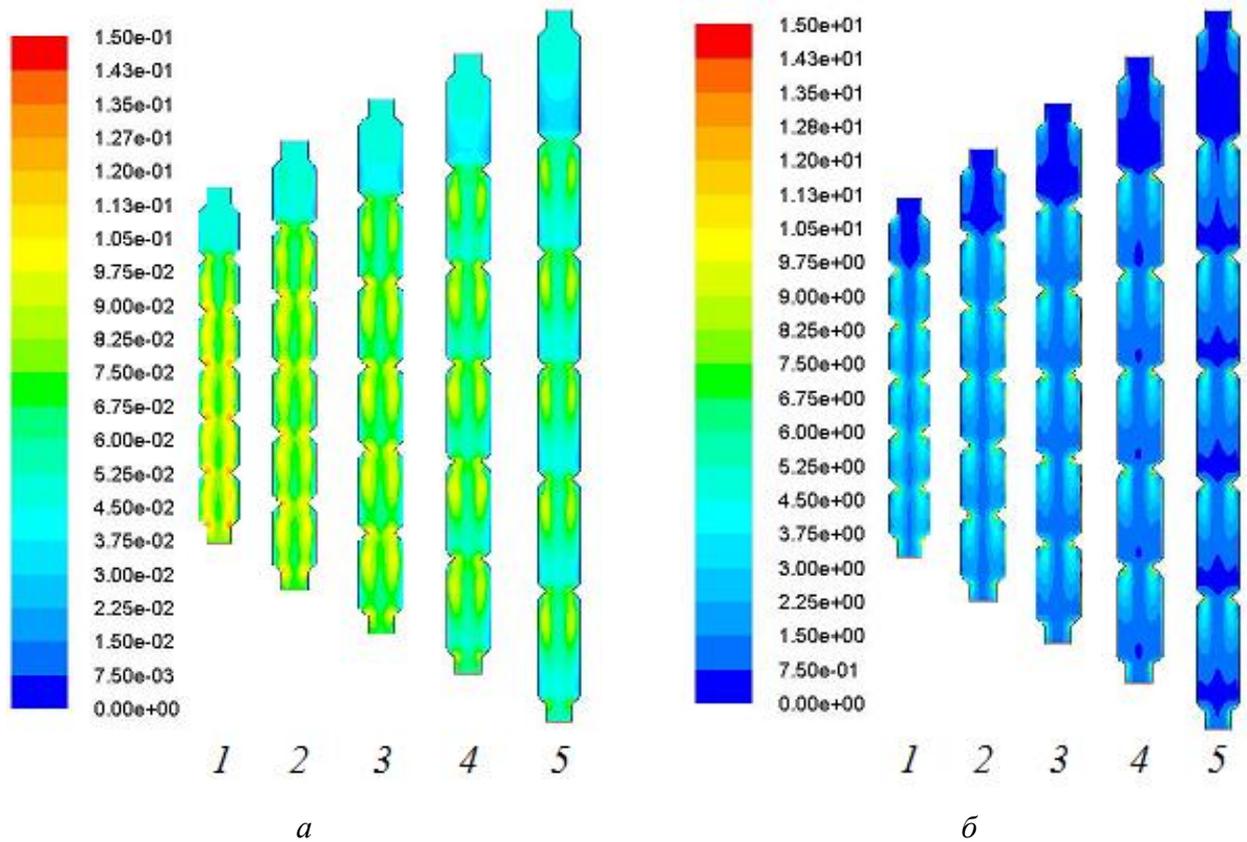
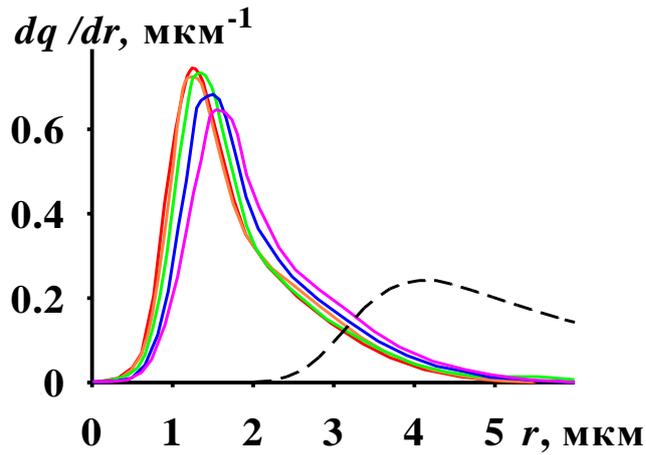


Рис. 4.5. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – $\text{м}^2/\text{с}^3$] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L/d_d = 4/3$ (1), $5/3$ (2), $6/3$ (3), $7/3$ (4), $8/3$ (5), $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с

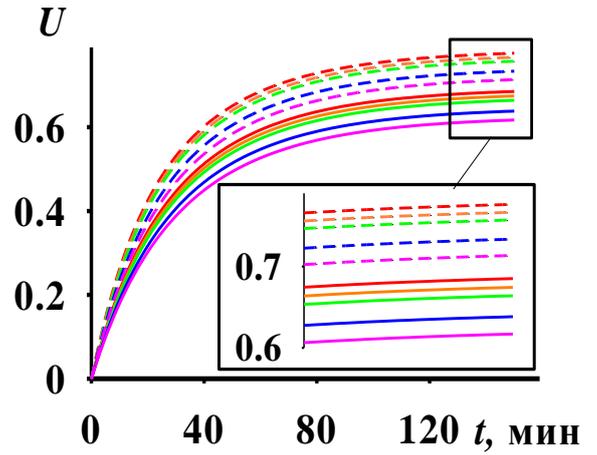
Таблица 4.3

Влияние отношения длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянном диаметре диффузора на значения максимальной ($K_{\text{макс}}$) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

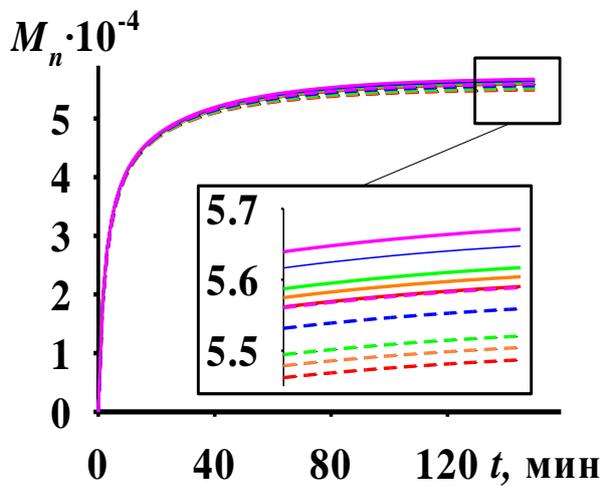
L/d_d	$K_{\text{макс}} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$(1 + a + b) \times$ $[A]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
4/3	1.13	0.77	0.32	7.36	10.91	15.20
5/3	1.05	0.72	0.41	7.16	10.59	14.77
6/3	0.98	0.68	0.49	6.97	10.29	14.36
7/3	0.90	0.61	0.58	6.54	9.60	13.42
8/3	0.83	0.55	0.66	6.20	9.06	12.68



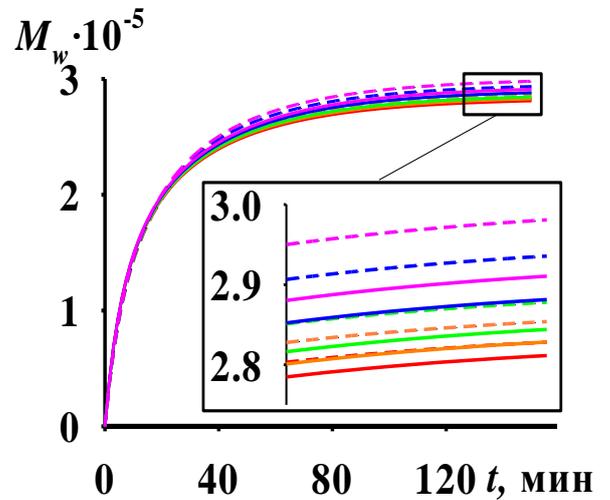
а



б



в



г

Рис. 4.6. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L/d_d = 4/3$ (красный), $5/3$ (оранжевый), $6/3$ (зеленый), $7/3$ (синий), $8/3$ (пурпурный), $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-г), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-г)

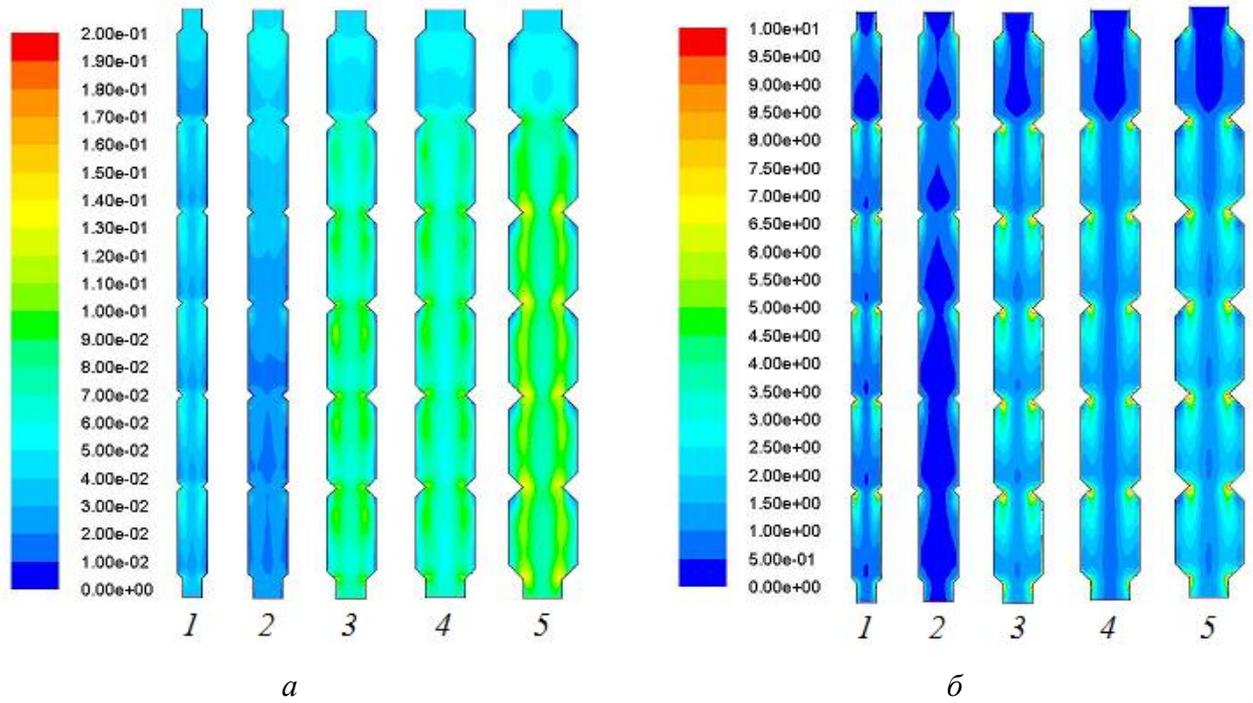


Рис. 4.7. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – м²/с³] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $L/d_d = 12/4$ (1), $12/5$ (2), $12/6$ (3), $12/7$ (4), $12/8$ (5), $d_k/d_d = 5/8$, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с.

Таблица 4.4

Влияние отношения длины секции L к диаметру диффузора d_d при постоянных длине секции и отношении диаметра конфузора к диаметру диффузора на значения максимальной (K_{\max}) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

L/d_d	$K_{\max} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$(1 + a + b) \times$ $[A]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
12/4	0.60	0.37	0.5	6.36	9.32	13.03
12/5	0.60	0.29	0.5	6.07	8.84	12.38
12/6	1.10	0.68	0.49	6.92	10.20	14.24
12/7	1.10	0.67	0.49	6.64	9.76	13.64
12/8	1.20	0.78	0.49	7.42	11.01	15.33

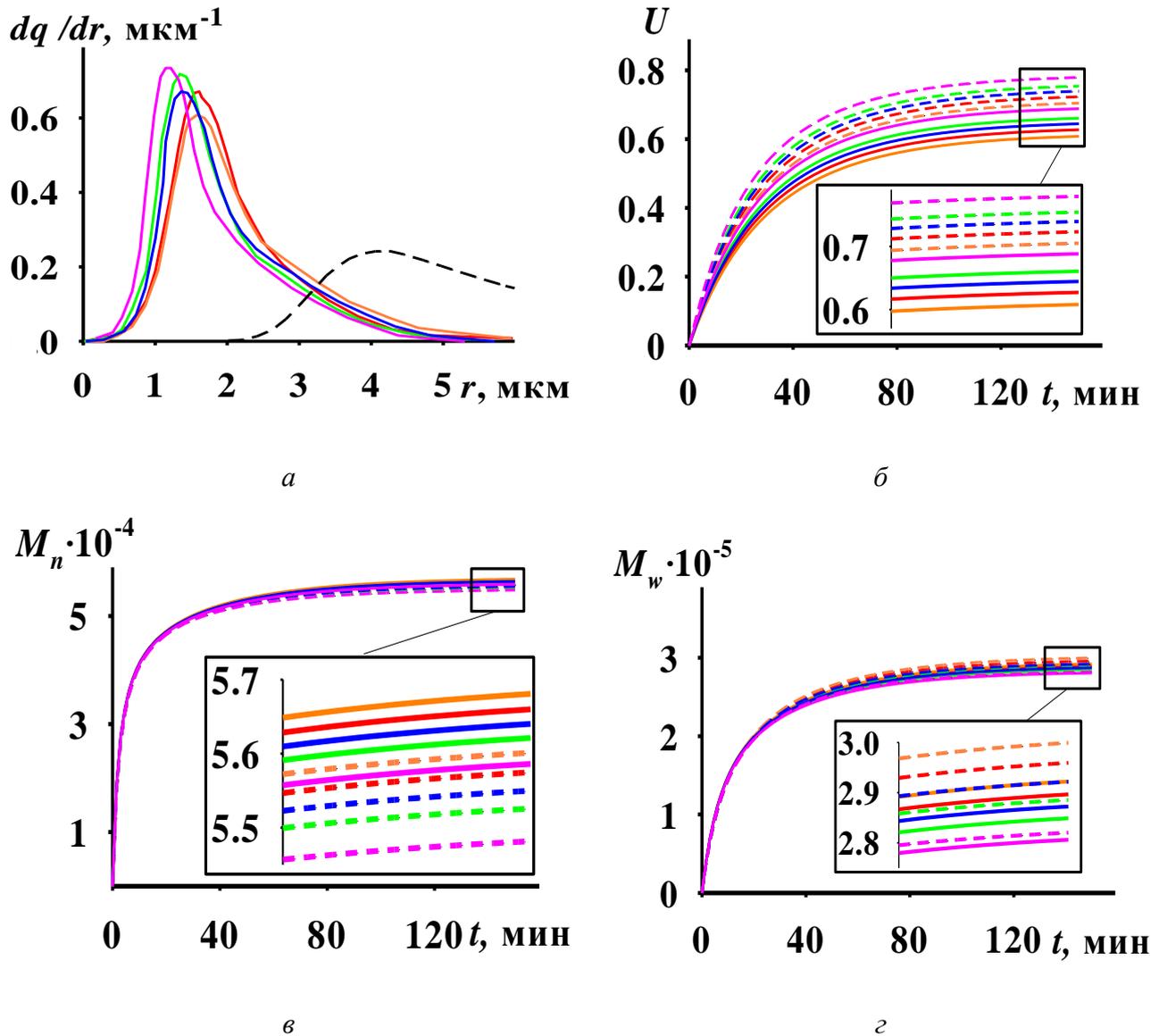


Рис. 4.8. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $L/d_{\text{д}} = 12/4$ (красный), $12/5$ (оранжевый), $12/6$ (зеленый), $12/7$ (синий), $12/8$ (пурпурный), $d_{\text{к}}/d_{\text{д}} = 5/8$, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $\nu = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-г), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-г)

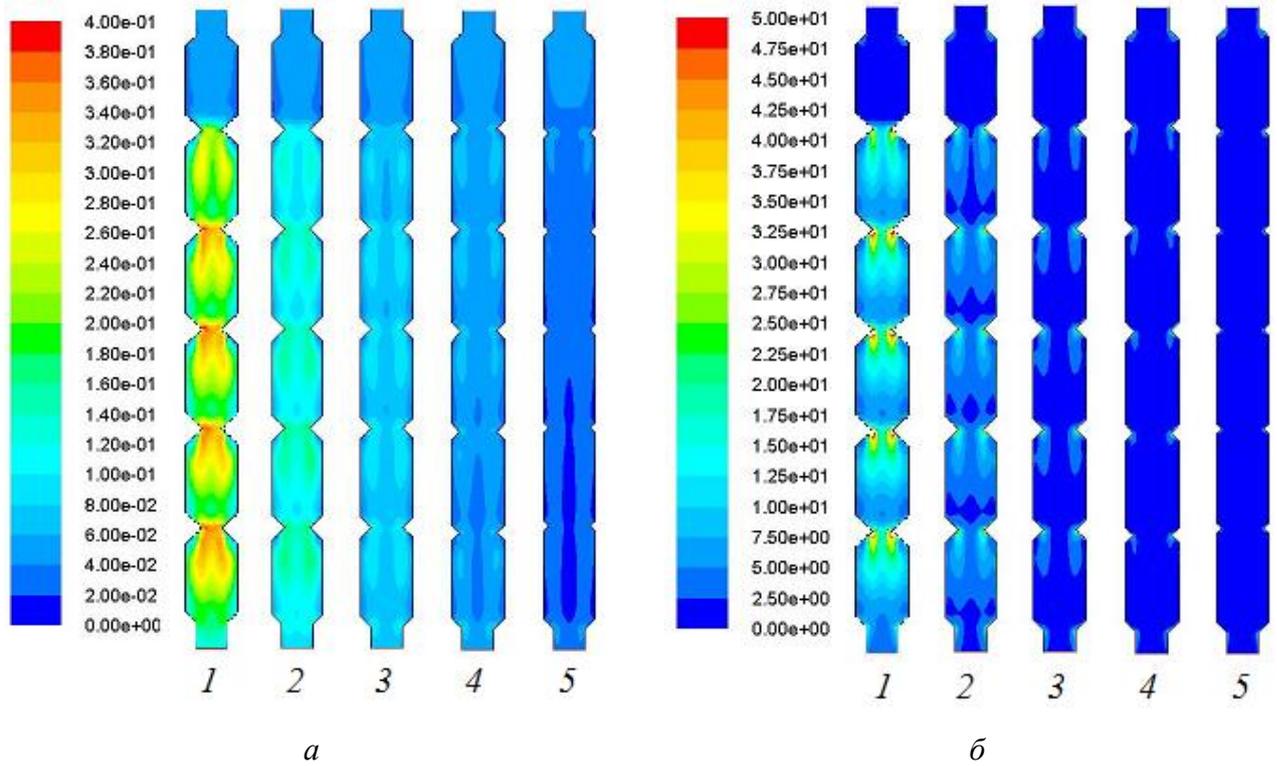


Рис. 4.9. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – м²/с³] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $d_d = 24$ мм, $d_d/d_k = 8/3$ (1), $8/4$ (2), $8/5$ (3), $8/6$ (4), $8/7$ (5) мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с

Таблица 4.5

Влияние отношения диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора на значения максимальной ($K_{\text{макс}}$) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

d_d/d_k	$K_{\text{макс}} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$(1 + a + b) \times$ $[A]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
8/3	3.80	1.82	0.77	12.99	19.95	27.52
8/4	1.80	1.02	0.6	8.81	13.24	18.39
8/5	1.20	0.68	0.49	6.97	10.29	14.36
8/6	0.80	0.48	0.42	6.03	8.78	12.30
8/7	0.40	0.30	0.36	5.21	7.47	10.51

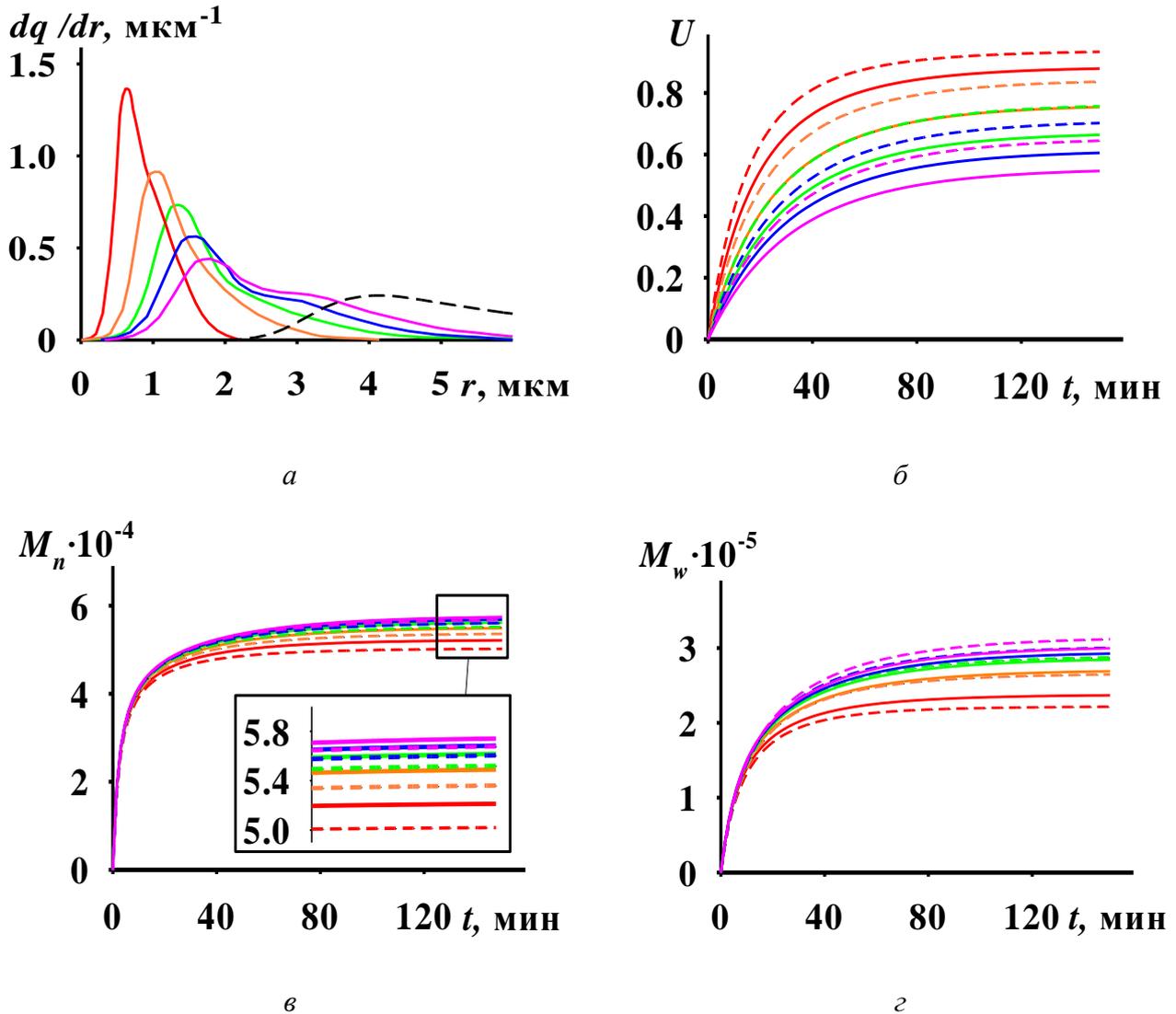


Рис. 4.10. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_d/d_k = 8/3$ (**красный**), $8/4$ (**оранжевый**), $8/5$ (**зеленый**), $8/6$ (**синий**), $8/7$ (**пурпурный**) мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $\nu = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-г), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-г)

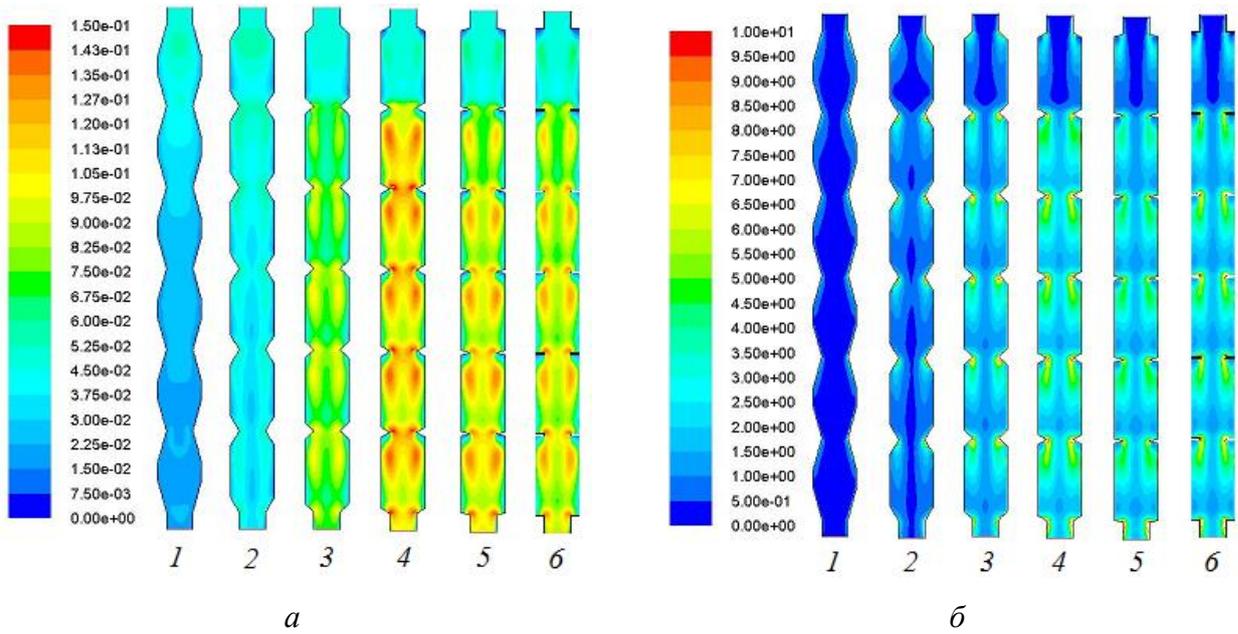


Рис. 4.11. Поля кинетической энергии турбулентности [K – Дж/кг] (а) и скорости ее диссипации [ε – м²/с³] (б) при пропускании реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 15^\circ$ (1), 30° (2), 45° (3), 60° (4), 75° (5), 90° (6), число секций – 6, $v = 0.9$ м/с

Таблица 4.6

Влияние угла раскрытия диффузора α на значения максимальной (K_{\max}) и средней ($K_{\text{ср}}$) кинетической энергии турбулентности и среднего времени пребывания частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в этом аппарате (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

$\alpha, ^\circ$	$K_{\max} \cdot 10^1,$ Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1,$ Дж/кг	$\tau, \text{с}$	$(1 + a + b) \times$ $[A]_0 \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5, \text{моль/л}$ при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5, \text{моль/л}$ при $q = 0.85$
15	0.53	0.29	0.44	4.97	7.08	9.98
30	0.60	0.42	0.48	5.98	8.70	12.19
45	0.98	0.68	0.49	6.91	10.19	14.23
60	1.43	0.83	0.5	7.59	11.29	15.72
75	1.35	0.83	0.51	7.39	10.96	15.27
90	1.27	0.80	0.51	8.70	13.07	18.15

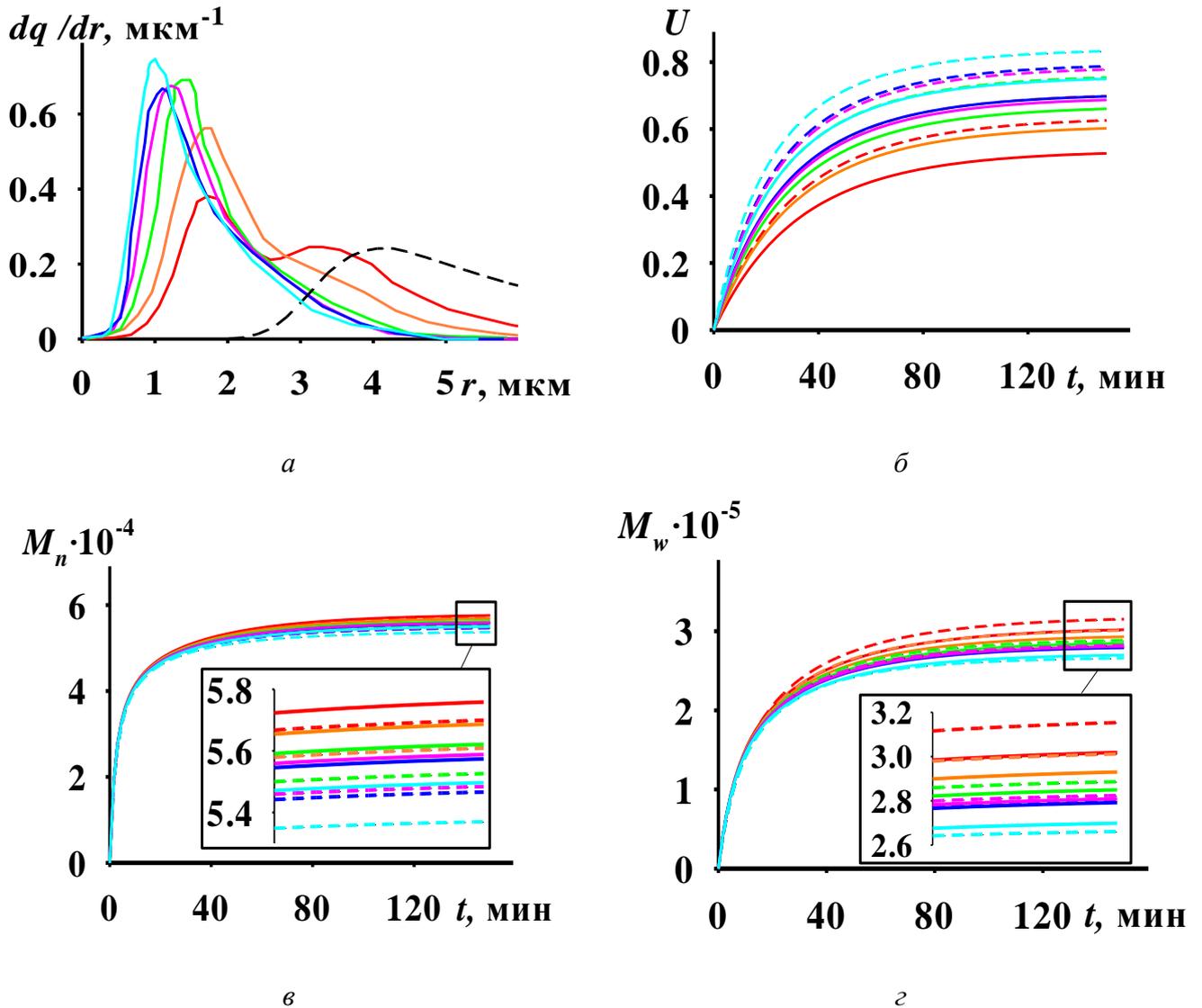


Рис. 4.12. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (а), временные зависимости выхода сополимера U (б), среднечисленной M_n (в) и среднемассовой M_w (г) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_k = 15$ мм, $L = 48$ мм, $\alpha = 15^\circ$ (красный), 30° (оранжевый), 45° (зеленый), 60° (синий), 75° (пурпурный), 90° (голубой), число секций – 6, $v = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на б-г), $q = 0.85$ (пунктирные линии на б-г)

Для подтверждения гипотезы о том, что τ является «слабым» фактором, а $K_{\text{макс}}$ и $K_{\text{ср}}$ являются «сильными» факторами влияния на $\mu_{\text{расч}}$, свели все данные по

$K_{\text{макс}}$ и $K_{\text{ср}}$, τ и $\mu_{\text{расч}}$ из табл. 4.1-4.6 в единую выборку, представленную на рис. 4.13.

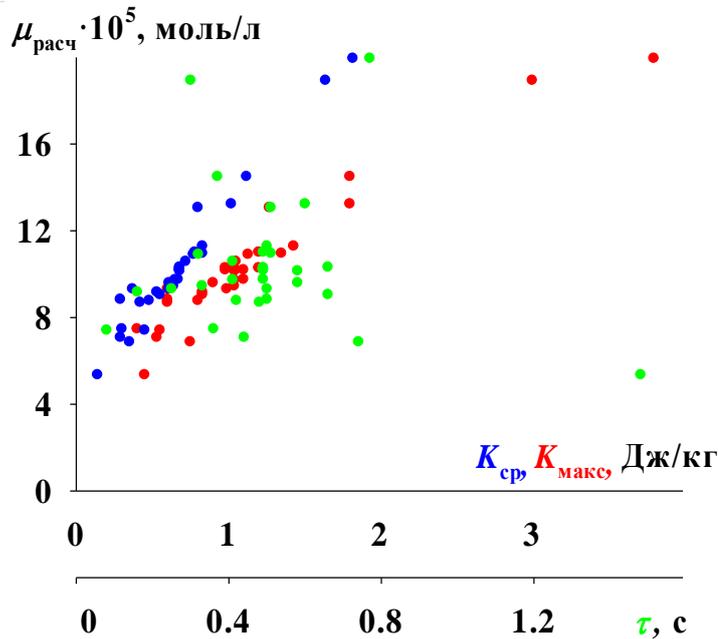


Рис. 4.13. Зависимость концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2, при различных максимальной $K_{\text{макс}}$ (зеленые точки) и средней $K_{\text{ср}}$ (синие точки) кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате и среднем времени пребывания реакционной смеси в нем τ (красные точки); $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C ; $q = 0.76$

Рассчитали значения линейного коэффициента корреляции Пирсона r между выходными параметрами гидродинамической модели $K_{\text{макс}}$, $K_{\text{ср}}$, τ и концентрацией активных центров $\mu_{\text{расч}}$ с использованием уравнения

$$r_{Y, \mu_{\text{расч}}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})(\mu_{\text{расч},i} - \overline{\mu_{\text{расч}}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \sum_{i=1}^n (\mu_{\text{расч},i} - \overline{\mu_{\text{расч}}})^2}}$$

где $\bar{Y} = \sum_{i=1}^n Y_i$, $\overline{\mu_{\text{расч}}} = \sum_{i=1}^n \mu_{\text{расч},i}$.

Получили следующие значения линейного коэффициента корреляции Пирсона r .

Для $q = 0.76$:

$$r_{K_{\max}, \mu_{\text{расч}}} = 0.964, r_{K_{\text{ср}}, \mu_{\text{расч}}} = 0.981, r_{\tau, \mu_{\text{расч}}} = -0.117.$$

Для $q = 0.85$:

$$r_{K_{\max}, \mu_{\text{расч}}} = 0.952, r_{K_{\text{ср}}, \mu_{\text{расч}}} = 0.972, r_{\tau, \mu_{\text{расч}}} = -0.105.$$

Таким образом, показали, что между τ и $\mu_{\text{расч}}$ корреляция практически отсутствует ($r \approx 0$), а между K_{\max} , $K_{\text{ср}}$ и $\mu_{\text{расч}}$ есть сильная корреляция ($r \approx 1$).

Отсутствие корреляции между τ и $\mu_{\text{расч}}$ можно объяснить следующими причинами. Исходя из влияния количества секций трубчатого турбулентного аппарата на сополимеризацию бутадиена и изопрена (рис. 4.1 и табл. 4.1), можно установить, что поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации внутри каждой секции аппарата начинают качественно повторять друг друга, уже начиная со второй секции, на количественном уровне они становятся идентичны друг другу с четвертой секции (табл. 4.1). При этом увеличение среднего времени пребывания частиц каталитической системы в аппарате не способствует увеличению кинетической энергии турбулентности, которая на них воздействует (табл. 4.1).

Если проанализировать уравнение (1.2)

$$g(V) = C_1 \frac{\varepsilon^{1/3}}{(1 + \alpha_2)V^{2/9}} e^{-\frac{C_2(1+\alpha_2)^2}{\rho_1 \varepsilon^{2/3} V^{5/9}}},$$

которое используется для расчета частоты диспергирования частиц каталитической системы $g(V)$ объемом V , то становится понятно, что частота $g(V)$ очень резко меняется с изменением скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ε и объема частицы каталитической системы. Для каких-то значений ε и V диспергирование частиц идет практически мгновенно, для каких-то ε и V частота диспергирования $g(V)$ практически равна 0. Причем для значений ε и V , соответствующих границе между этими двумя режимами диспергирования частиц каталитической системы, действует правило: чем выше граничное значение ε , тем ниже граничное значение V . Поэтому становится понятно, что время диспергирования частиц в трубчатом турбулентном аппарате не является большим, скорее всего, оно гораздо меньше среднего времени пребывания τ (≈ 0.5

с), а распределения dq/dr определяются, исходя из значения ε в трубчатом турбулентном аппарате и соответствующего ему граничного значения V (частицы с объемами меньше этого значения не диспергируются при данном уровне ε). Значения ε пропорциональны значению K , что и объясняет тот факт, почему dq/dr зависит от K и практически не зависит от τ .

Описанная выше логика вполне укладывается в современные представления о физике сплошной среды и физике твердого тела [101, 102]. Согласно этим представлениям, кинетическая энергия турбулентности K и скорость ее диссипации ε определяют значения турбулентных пульсаций скорости реакционной смеси, влияющие на значения касательных напряжений в реакционной смеси. Эти касательные напряжения вызывают касательные напряжения между поверхностными и внутренними слоями частиц каталитической системы. Диспергирование частиц происходит при превышении касательных напряжений между поверхностными и внутренними слоями этих некоторого критического значения, а не в результате длительного воздействия напряжений (то есть диспергирование происходит не по усталостному механизму).

Увеличение этих критических напряжений с уменьшением V (что проявляется в увеличении граничного значения ε при уменьшении граничного значения V) объясняется неоднородностью частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, которая связана механизмом их формирования. В результате реакции между $TiCl_4$ и $Al(изо-C_4H_9)_3$ выделяются игольчатые кристаллы $TiCl_3$, которые начинают агломерироваться между собой [53]. В результате частицы каталитической системы состоят из более прочных кристаллических областей и менее прочных аморфных областей между ними [53].

Таким образом, для результатов вычислительных экспериментов справедлива следующая общая закономерность (часть этой закономерности, следующая гидродинамических расчетов, установлена ранее в работе [100]). Чем больше (из-за особенностей конструкции трубчатого турбулентного аппарата или величины скорости подачи реакционной смеси в него) значения кинетической

энергии турбулентности K и скорости ее диссипации ε , тем сильнее кинетическая энергия турбулентности K будет диссипировать вследствие вязкого трения в тепло и тратиться на работу по диспергированию частиц каталитической системы.

Поскольку средняя скорость диссипации кинетической энергии турбулентности ε практически прямопропорциональна средней кинетической энергии турбулентности K_{cp} (рис. 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11), частота диспергирования частиц $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ $g(V)$ также возрастает с увеличением средней кинетической энергии турбулентности K . Иными словами, чем больше кинетическая энергия турбулентности K , тем больше турбулентные пульсации скорости реакционной смеси, а значит, больше напряжения, возникающие из-за вязкого трения, как следствие, степень диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ будет больше, то есть их размеры уменьшаются сильнее по сравнению с размерами до пропускания через трубчатый турбулентный аппарат (рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все *a*). При этом удельная поверхность частиц (суммарная площадь поверхности частиц, отнесенная к их массе) $Surf_{уд}$ увеличивается. Из-за этого активные центры, «законсервированные» до диспергирования частиц каталитической системы внутри этих частиц, становятся доступными для молекул мономеров (бутадиена и изопрена), то есть концентрация активных центров увеличивается (табл. 4.1-4.6). Как следствие, увеличивается и скорость сополимеризации (она характеризуется тангенсом угла наклона на временной зависимости выхода сополимера).

С увеличением концентрации активных центров (табл. 4.1-4.6) и скорости сополимеризации (рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все *b*) происходит снижение среднечисленной (рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все *в*) и среднемассовой (рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все *г*) молекулярных масс сополимера. Это связано с тем, что с увеличением скорости сополимеризации концентрация мономеров снижается быстрее. При этом скорость роста цепи прямопропорциональна концентрации мономеров (согласно уравнению (3.102)), а скорость обрыва цепи прямопропорциональна концентрации мономеров только, если пренебречь любыми реакциями ограничения роста цепи, кроме передачи цепи на молекулы

мономеров (согласно уравнению (3.104)). В противном случае, если не пренебрегать реакциями деактивации активных центров (а в случае рассматриваемого процесса ими пренебрегать нельзя), скорость ограничения роста цепи будет снижаться медленнее, чем снижается концентрация мономеров. И, следовательно, при более низких концентрациях мономеров, наблюдаемых при более высоких скоростях сополимеризации, среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы сополимера бутадиена и изопрена будут меньше.

Поэтому с увеличением отношения диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора и скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат из-за увеличения концентрации активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ наблюдается снижение среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера бутадиена и изопрена. Поскольку, как показано в работах [46, 97] концентрации активных центров возрастают при увеличении доли бутадиена в реакционной смеси q , во всех проведенных вычислительных экспериментах наблюдали более высокую скорость синтеза и более низкие значения молекулярных масс СКДИ-15 (пунктирные линии на рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все $b-z$), чем СКДИ-24 (сплошные линии рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, все $b-z$).

Построена комплексная модель сополимеризации бутадиена и изопрена, которая объединяет описанную в п. 1.9 гидродинамическую модель диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ и описанную в главе 3 кинетическую модель сополимеризации бутадиена и изопрена за счет вспомогательных уравнений (1.5), (2.60)-(2.64). Уравнения (1.5), (2.60)-(2.64) связывают выходные параметры гидродинамической модели и входные параметры кинетической модели. В рамках этих вспомогательных уравнений концентрации активных центров считаются пропорциональными

удельной площади поверхности частиц каталитической системы. Эта удельная площадь поверхности рассчитывается на основе распределения частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ по эквивалентному радиусу. Зависимость концентрации активных центров различных типов от состава реакционной смеси, характеризуемого мольной долей бутадиена в мономерной смеси q , описывается с использованием кинетической модели формирования активных центров по двухстадийному механизму (стадия 1 – адсорбция молекул мономеров на центрах адсорбции; стадия 2 – формирование связи Ti-C). Построенная комплексная модель может быть адаптирована для других объектов исследования (гетерогенных каталитических процессов сополимеризации). Она имеет модульный характер, расчеты внутри каждого модуля (гидродинамический расчет, расчет концентрации активных центров, кинетический расчет) идут независимо друг от друга. Поэтому при адаптации комплексной модели к другому объекту исследования для достижения требуемой адекватности комплексной модели могут меняться не только отдельные параметры ее модулей, но и целиком уравнения каждого из модулей.

Установлено влияние условий турбулизации реакционной смеси на степень диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, концентрации активных центров этой каталитической системы, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера. Установлено, что данное влияние подчиняется следующей общей закономерности (которая аналогична ранее установленной закономерности влияния условий турбулизации реакционной смеси на гомополимеризацию бутадиена [100]). Чем больше (из-за особенностей конструкции трубчатого турбулентного аппарата или величины скорости подачи реакционной смеси в него) значения кинетической энергии турбулентности K , тем больше степень диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, больше концентрация активных центров этой каталитической системы, выше скорость сополимеризации и ниже среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы сополимера.

Установлено, что влияние турбулентности на распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу и ее активность определяется двумя факторами: временем воздействия турбулентности на частицы и интенсивностью этого воздействия (которое в данном исследовании характеризовали кинетической энергией турбулентности). Установлено, что между скоростью сополимеризации бутадиена и изопрена и, следовательно, между активностью каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ и средней или максимальной кинетической энергией турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате существует явно выраженная корреляция. В то же время аналогичной корреляции между скоростью сополимеризации бутадиена и изопрена и средним временем пребывания реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате нет. Таким образом, впервые показано, что для достижения наибольшего роста активности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ за счет воздействия на нее турбулентности реакционной смеси необходимо увеличивать интенсивность турбулентности, а не время ее воздействия. Полученные результаты обладают теоретической значимостью, так как развивают представления о сополимеризации бутадиена и изопрена в условиях физического воздействия турбулентности реакционной смеси на частицы каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ (на этапе формирования реакционной смеси).

Для рассмотренного процесса сополимеризации турбулентное воздействие на частицы каталитической системы может быть реализовано без существенного изменения и удорожания технологии этого процесса, с использованием трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Исходя из результатов вычислительных экспериментов, для более интенсивного диспергирования частиц каталитической системы и увеличения ее активности можно рекомендовать, в первую очередь, увеличивать отношение диаметра диффузора d_d к диаметру конфузора d_k при постоянном диаметре диффузора и увеличивать скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат. Чем сильнее при этом будут диспергироваться частицы каталитической системы, тем сильнее будут снижаться молекулярные массы сополимера. Поэтому

для получения сополимера с высокой молекулярной массой турбулентное воздействие на частицы каталитической системы оказывать не следует. Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что они формируют теоретический фундамент для оптимизации конструкции и режима работы трубчатого турбулентного аппарата, применяющегося на стадии формирования реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена с целью увеличения скорости данного процесса и управления молекулярно-массовыми характеристиками получаемого сополимера.

Результаты, представленные в главе 4 диссертации, опубликованы в статье [130] и тезисах докладов конференций [131-133].

На разных этапах выполнения данной работы соавторами в публикациях [123-126, 130-133] являлись К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, Я.Л. Люлинская, А.С. Новиков, Д.А. Шиян. К.А. Терещенко – руководитель диссертации – поставил цель и задачи, принимал участие в обсуждении результатов и выводов диссертации и написании публикаций. Н.В. Улитин и Д.А. Шиян принимали участие в обсуждении результатов диссертации и написании публикаций, осуществляли консультации в сфере решения прямых и обратных кинетических задач. А.С. Новиков принимал участие в обсуждении результатов диссертации и написании публикаций, осуществлял консультации в сфере методов вычислительной химии и химии металлоорганических соединений. Я.Л. Люлинская оказывала помощь на этапе визуализации результатов расчета в главе 2 диссертации.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования сформулированы следующие выводы.

1. В результате кинетического анализа установлено, что активные центры каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена формируются по механизму, состоящему из двух следующих стадий:

- конкурентная физическая адсорбция молекул мономеров на поверхности частиц каталитической системы, подчиняющаяся теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (молекулы изопрена адсорбируются легче молекул бутадиена);

- образование химической связи $\text{Ti}-\text{C}$ (молекулы бутадиена формируют более стабильную связь $\text{Ti}-\text{C}$, чем молекулы изопрена).

2. Построена и экспериментально апробирована кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, учитывающая реакции роста цепи, передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора, реакции деактивации и перехода друг в друга активных центров 4-х типов. В результате решения обратной кинетической задачи установлено 23 значения констант скоростей реакций, являющихся значимыми для кинетики рассматриваемой сополимеризации при температуре 25°C .

3. Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена коррелирует с кинетической энергией турбулентности и не коррелирует с временем пребывания частиц в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции лабораторного масштаба (масштаб линейных размеров аппарата: диаметр диффузора – 24 мм, диаметр конфузора – 15 мм, длина диффузор-конфузорной секции – 48 мм). Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в первую очередь увеличивается за счет:

- увеличения отношения диаметра диффузора трубчатого турбулентного аппарата к диаметру его конфузора с 8/7 до 8/3 при постоянном диаметре диффузора 24 мм (при этом начальная скорость сополимеризации увеличивается в 2.5 раза с 0.022 до 0.052 моль/(л·мин) при мольной доле бутадиена в мономерной смеси $q = 0.76$ и с 0.028 до 0.063 моль/(л·мин) при $q = 0.85$, а конечные значения среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера уменьшаются в диапазоне $M_n = 5.7 \cdot 10^4 - 5.2 \cdot 10^4$, $M_w = 3.0 \cdot 10^5 - 2.4 \cdot 10^5$ при $q = 0.76$ и в диапазоне $M_n = 5.7 \cdot 10^4 - 5.0 \cdot 10^4$, $M_w = 3.1 \cdot 10^5 - 2.2 \cdot 10^5$ при $q = 0.85$);

- увеличения скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат с 0.3 м/с до 1.5 м/с (при этом начальная скорость сополимеризации увеличивается в 3 раза с 0.016 до 0.049 моль/(л·мин) при $q = 0.76$ и с 0.021 до 0.060 моль/(л·мин) при $q = 0.85$, а конечные значения среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера уменьшаются в диапазоне $M_n = 5.8 \cdot 10^4 - 5.3 \cdot 10^4$, $M_w = 3.1 \cdot 10^5 - 2.4 \cdot 10^5$ при $q = 0.76$ и в диапазоне $M_n = 5.8 \cdot 10^4 - 5.1 \cdot 10^4$, $M_w = 3.3 \cdot 10^5 - 2.3 \cdot 10^5$ при $q = 0.85$).

Недостатком построенной кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена является то, что она не позволяет прогнозировать стереорегулярность получаемого сополимера, от которых зависят его свойства. В дальнейшем планируется устранить этот недостаток кинетической модели за счет модификации ее уравнений. Это позволит разработать принципы целенаправленного изменения условий турбулизации реакционной смеси для управления свойствами сополимера. Кроме того, планируется внедрить результаты данной работы на практике для возобновления отечественного производства СКДИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nath, C.D. Copolymerization of 1,3-butadiene and isoprene with cobalt dichloride/methylaluminoxane in the presence of triphenylphosphine / C.D. Nath, T. Shiono, T. Ikeda // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – V. 40. – P. 3086-3092.
2. Li, P. Preparation of butadiene-isoprene copolymer with high vinyl contents by $\text{Al}(\text{OPhCH}_3)(i\text{-Bu})_2\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{TNPP}$ / P. Li, K. Liu, Z. Fu, Z. Wang, H. Hua // *Polymers*. – 2019. – V. 11, №3. – Article 527.
3. Cornils, B. *Catalysis from A to Z: A concise encyclopedia*, 5th edition / B. Cornils, W.A. Herrmann, J.-H. Xu, H.-W. Zanthoff. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. – 2952 p.
4. Liu, L. Determination of the evolution of heterogeneous single metal atoms and nanoclusters under reaction conditions: which are the working catalytic sites? / L. Liu, D.M. Meira, R. Arenal, P. Concepcion, A.P. Puga, A. Corma // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9, №12. – P. 10626-10639.
5. Niu, O. Trans-1,4-stereospecific copolymerization of isoprene and butadiene catalyzed by $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ Ziegler-Natta catalyst: III Effect of alkylaluminium on monomer reactivity ratios / O. Niu, J. Zhang, A. He // *Polymer International*. – 2021. – V. 70, №10. – P. 1449-1455.
6. Ricci, G. Dienes polymerization: where we are and what lies ahead / G. Ricci, G. Pampaloni, A. Sommazzi, F. Masi // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54, №13. – P. 5879-5914.
7. He, A. Synthesis of a high-trans 1,4-butadiene/isoprene copolymers with supported titanium catalysts / A. He, B. Huang, Sh. Jiao, Y. Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 89, №7. – P. 1800-1807.
8. Матковский, П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации / П.Е. Матковский. – Черногловка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2003. – 152 с.

9. Raj, K.V. Understanding Ziegler-Natta catalysis through your laptop / K.V. Raj, K. Vanka // *Resonance*. – 2017. – V. 22, №11. – P. 1025-1037.
10. Grau, E. Tetrahydrofuran in $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2$: a non-innocent ligand for supported Ziegler-Natta polymerization catalysts / E. Grau, A. Lesage, S. Norsic, C. Copéret, V. Monteil, P. Sautet // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3, №1. – P. 52-56.
11. Busico, V. Accelerating the research approach to Ziegler-Natta catalysts / V. Busico, R. Cipullo, A. Mingione, L. Rongo // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55, №10. – P. 2686-2695.
12. Nissinen, V.H. Polyethylenimines: multidentate electron donors for Ziegler-Natta catalysts / V.H. Nissinen, M. Linnolahti, A.S. Bazhenov, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen, P. Denifl, T. Leinonen, K. Jayaratne, A. Pakkanen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121, №42. – P. 23413-23421.
13. Blaakmeer, E.S.M. Probing interactions between electron donors and the support in MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts / E.S.M. Blaakmeer, G. Antinucci, E.R.H. van Eck, A.P.M. Kentgens // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122, №31. – P. 17865-17881.
14. Blaakmeer, E.S.M. Structural characterization of electron donors in Ziegler-Natta catalysts / E.S.M. Blaakmeer, G. Antinucci, A. Correa, V. Busico, E.R.H. van Eck, A.P.M. Kentgens // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122, №10. – P. 5525-5536.
15. Kumawat, J. Effect of donors on the activation mechanism in Ziegler-Natta catalysis: a computational study / J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka // *ChemCatChem*. – 2016. – V. 8, №10. – P. 1809–1818.
16. Peng, W. Isoprene polymerizations catalyzed by $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ type Ziegler-Natta catalysts with different titanium contents / W. Peng, J. Xie, J. Zhang, X. Yang, A. He // *Molecular Catalysis*. – 2020. – V. 494. – Article 111110.
17. Kaminsky, W. Production of polyolefins by metallocene catalysts and their recycling by pyrolysis / W. Kaminsky // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – V. 360, №1. – P. 1-22.

18. Nifant'ev, I.E. Transition metal–(μ -Cl)–aluminum bonding in α -olefin and diene chemistry / I.E. Nifant'ev, I.I. Salakhov, P.V. Ivchenko // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – Article 7164.

19. Nifant'ev, I.E. Neodymium tris-diarylphosphates: systematic study of the structure–reactivity relationship in butadiene and isoprene polymerization / I.E. Nifant'ev, A.N. Tavtorkin, S.A. Korchagina, I.F. Gavrilenko, N.N. Glebova, N.N. Kostitsyna, V.A. Yakovlev, G.N. Bondarenko, M.P. Filatova // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 478. – P. 219-227.

20. Wang, H. Neodymium catalysts for polymerization of dienes, vinyl monomers, and ϵ -caprolactone / H. Wang, J.M.O. Cue, E.L. Calubaquib, R.N. Kularatne, S. Taslimy, J.T. Miller, M.C. Stefan // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12, №47. – P. 6790-6823.

21. Scoti, M. Synthesis, structure, and properties of poly(isoprene)s of different constitutions and configurations from catalysts based on complexes of Nd, Co, and Fe / M. Scoti, F. De Stefano, G. Zanchin, G. Leone, C. De Rosa, G. Ricci // *Macromolecules*. – 2023. – V. 56, №12. – P. 4629-4638.

22. Moinet, E.C. Zweiwertige lanthanoid-tetraisobutylaluminat: reaktivität und lebende isoprenpolymerisation / E.C. Moinet, B.M. Wolf, O. Tardif, C. Maichle-Mossmer, R. Anwander // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – V. 62. – Article e202219316.

23. Wang, J. Rare-earth metal complexes bearing pyridyl-functionalized amidinate ligands for highly trans-1,4-selective living (co)polymerization of 1,3-conjugated dienes / J. Wang, S. Xu, X. Hu, Y. Huo, X. Shi // *Organometallics*. – 2022. – V. 41, №2. – P. 115-123.

24. Huo, Y. Amido-trihydroquinoline ligated rare-earth metal complexes for polymerization of isoprene / Y. Huo, X. Hu, J. Wang, H. Hu, X. Shi // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – V. 46, №17. – P. 8277-8283.

25. Huang, J.-M. Yttrium-catalyzed cis-1,4-selective polymerization of 2-(4-halophenyl)-1,3-butadienes and their copolymerization with isoprene / J.-M. Huang,

Ch.-G. Yao, S.-H. Li, D.-M. Cui // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2021. – V. 39. – P. 309-315.

26. Oswald, A. Cationic phenoxyimine complexes of yttrium: synthesis, characterization, and living polymerization of isoprene / A. Oswald, L. Verrieux, P.-A. Breuil, H. Olivier-Bourbigou, J. Thuilliez, F. Vaultier, M. Taoufik, L. Perrin, C. Boisson // *Organometallics*. – 2022. – V. 41, №15. – P. 2106-2118.

27. Ricci, G. Highly stereoregular 1,3-butadiene and isoprene polymers through monoalkyl-n-aryl-substituted iminopyridine iron complex-based catalysts: synthesis and characterization / G. Ricci, G. Leone, G. Zanchin, B. Palucci, A.C. Boccia, A. Sommazzi, F. Masi, S. Zacchini, M. Guelfi, G. Pampaloni // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54, №21. – P. 9947-9959.

28. Han, Z. 3,4-enhanced polymerization of isoprene catalyzed by side-arm tridentate iminopyridine iron complex with high activity: optimization via response surface methodology / Z. Han, Y. Zhang, L. Wang, G. Zhu, J. Kuang, G. Zhu, G. Xu, Q. Wang // *Polymers*. – 2023. – V. 15, №5. – Article 1231.

29. Zhao, M. Synthesis, characterization and catalytic property studies for isoprene polymerization of iron complexes bearing unionized pyridine-oxime ligands / M. Zhao, Y. Ma, X. Zhang, L. Wang, G. Zhu, Q. Wang // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – Article 3612.

30. Liu, L. Thermally robust α -diimine nickel and cobalt complexes for cis-1,4 selective 1,3-butadiene polymerizations / L. Liu, F. Wang, C. Zhang, H. Liu, G. Wu, X. Zhang // *Molecular Catalysis*. – 2022. – V. 517. – Article 112044.

31. Wang, B. Cis-1,4 selective coordination polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with polar 2-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiene by acenaphthene-based α -diimine cobalt complexes featuring intra-ligand π - π stacking interactions / B. Wang, H. Liu, T. Tang, X. Zhang // *Polymers*. – 2021. – V. 13, №19. – Article 3329.

32. Fang, L. Intra-ligand H \cdots F Interactions: non-negligible forces for enhancing thermostability of cobalt complexes in 1,3-butadiene polymerization / L. Fang, Y. Wang, H. Liu, X. Zhang, T. Kakuchi, X. Wang, X. Shen // *Organometallics*. – 2022. – V. 41, №13. – P. 1688-1698.

33. Fang, L. Highly efficient and thermal robust cobalt complexes for 1,3-butadiene polymerization / L. Fang, W.P. Zhao, C.Y. Zhang, X.-Q. Zhang, X.-D. Shen, H. Liu, T. Kakuchi // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2022. – V. 40. – P. 1369-1379.

34. Yousuf, N. Structurally rigid (8-(arylimino)-5,6,7-trihydroquinolin-2-yl)-methyl acetate cobalt complex catalysts for isoprene polymerization with high activity and cis-1,4 selectivity / N. Yousuf, Y. Ma, Q. Mahmood, W. Zhang, M. Liu, R. Yuan, W.-H. Sun // *Catalysts*. – 2023. – V. 13, №7. – Article 1120.

35. Baulu, N. Switch from anionic polymerization to coordinative chain transfer polymerization: a valuable strategy to make olefin block copolymers / N. Baulu, M. Langlais, R. Ngo, J. Thuilliez, F. Jean-Baptiste-Dit-Dominique, F. d'Agosto, C. Boisson // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – V. 61, №26. – Article e202204249.

36. Kempel, S.J. Cis-selective acyclic diene metathesis polymerization of α,ω -dienes / S.J. Kempel, T.-W. Hsu, J.L. Nicholson, Q. Michaudel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – V. 145, №23. – P. 12459-12464.

37. Ricci, G. Dichloro(2,2'-bipyridine)copper/MAO: an active and stereospecific catalyst for 1,3-diene polymerization / G. Ricci, G. Leone, G. Zanchin, B. Palucci, A.C. Boccia, A. Sommazzi, F. Masi, S. Zacchini, M. Guelfi, G. Pampaloni // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – Article 374.

38. Matesanz, D.G. Regioselectivity control in the synthesis of linear conjugated dienes enabled by manganese(I)-catalyzed C–H activation / D.G. Matesanz, L. Gamarra, T. Martínez del Campo, P. Almendros, S. Cembellín // *ACS Catalysis*. – 2023. – V. 13, №22. – P. 14523-14529.

39. Li, W. Synthesis, chain structures and phase morphologies of trans-1,4-poly(butadiene-coisoprene) copolymers / W. Li, H. Nie, H. Shao, H. Ren, A. He // *Polymer*. – 2018. – V. 156. – P. 148-161.

40. Farias, F.R.L. Influence of number of catalyst sites in 1,3-butadiene solution polymerizations catalyzed by titanium tetrachloride / F.R.L. Farias, M.K. Vasconcelos, A.L.T. Brandao // *Engineering Reports*. – 2020. – V. 3, №5. – Article e12333.

41. Liu, B. Unprecedented 3,4-isoprene and cis-1,4-butadiene copolymers with controlled sequence distribution by single yttrium cationic species / B. Liu, X. Wang, Y. Pan, F. Lin, Ch. Wu, J. Qu, Y. Luo, D. Cui // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, №24. – P. 8524-8530.

42. Niu, Q. Effect of alkylaluminium on the regio- and stereoselectivity in copolymerization of isoprene and butadiene using $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ type Ziegler-Natta catalyst / Q. Niu, J. Zhang, W. Peng, Z. Fan, A. He // *Molecular Catalysis*. – 2019. – V. 471. – P. 1-8.

43. Zhang, J. Influence of alkylaluminium on the copolymerization of isoprene and butadiene with supported Ziegler-Natta catalyst / J. Zhang, W. Peng, A. He // *Polymer*. – 2020. – V. 203. – Article 122766.

44. Masoori, M. Exploring cocatalyst type effect on the Ziegler-Natta catalyzed ethylene polymerizations: experimental and DFT studies / M. Masoori, M. Nekoomanesh, S. Posada-Pérez, R. Rashedi, N. Bahri-Laleh // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – V. 29. – Article 197.

45. Bahri-Laleh, N. Computational modeling of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for olefins polymerization / N. Bahri-Laleh, A. Hanifpour, S.A. Mirmohammadi, A. Poater, M. Nekoomanesh-Haghighi, G. Talarico, L. Cavallo // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – V. 84. – P. 89-114.

46. Мингалеев, В.З. Стереоспецифическая (со)полимеризация 1,3-диенов при формировании микрогетерогенных титановых и неодимовых катализаторов в турбулентных потоках: дис. ... д-ра. хим. наук / В.З. Мингалеев. – Уфа, 2014. – 377 с.

47. Bossers, K.W. A Ziegler-type spherical cap model reveals early stage ethylene polymerization growth versus catalyst fragmentation relationships / K.W. Bossers, L.D. B. Mandemaker, N. Nikolopoulos, Y. Liu, M. Rohnke, P. de Peinder, B.J.P. Terlingen, F. Walther, J.M. Dorresteyn, T. Hartman, B.M. Weckhuysen // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – Article 4954.

48. Zheng, W.-P. Polymerization kinetics of propylene with the MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts—active centers with different tacticity and fragmentation of the

catalyst / W.-P. Zheng, Y.-P. Ma, D.-L. Du, A.-H. He, H.-F. Shao, C.-G. Liu // Chinese Journal of Polymer Science. – 2020. – V. 39. – P. 70-80.

49. Werny, M.J. Visualizing the structure, composition and activity of single catalyst particles for olefin polymerization and polyolefin decomposition / M.J. Werny, F. Meirer, B.M. Weckhuysen // Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – V. 63. – Article e202306033.

50. Khan, A. Kinetics of short-duration ethylene-propylene copolymerization with $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst: differentiation of active centers on the external and internal surfaces of the catalyst particles / A. Khan, Y. Guo, Z. Zhang, A. Ali, Z. Fu, Z. Fan // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – V. 135. – Article 46030.

51. Shiri, M. A Novel method for dynamic molecular weight distribution determination in organometallic catalyzed olefin polymerizations / M. Shiri, M. Parvazinia, A.A. Yousefi, N. Bahri-Laleh, A. Poater. // Catalysts. – 2022. – V. 12, №10. – Article 1130.

52. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник / А.М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.

53. Mingaleev, V.Z. Effect of the particle size of the $TiCl_4-Al(i-Bu)_3$ catalyst on the contribution from mono- and bimetallic active sites to the polymerization of isoprene / V.Z. Mingaleev // Kinetics and Catalysis. – 2016. – V. 57, №1. – P. 52-60.

54. Monakov, Y. Active sites of polymerization: multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity / Y. Monakov, N. Sigaeva, N. Urazbaev. – Leiden: Brill Academic Publishing, 2005. – 397 p.

55. Liu, J. Effect of the degree of cluster $TiCl_4$ on the polymerization of isoprene over Ziegler-Natta catalysts: a DFT study / J. Liu, A. Zhao, R. Zhou, X. Yang, A. He // Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – V. 128. – P. 6658-6671.

56. Taibulatov, P.A. Kinetic inhomogeneity of copolymerization sites of butadiene and isoprene on titanium catalyst / P.A. Taibulatov, V.Z. Mingaleev, V.P. Zakharov, I.A. Ionova, Yu.B. Monakov // Polymer Science, Series B. – 2010. – V. 52, №7-8. – P. 450-458.

57. Янборисов, В.М. Моделирование полимеризации бутадиена под действием полицентрового титанового катализатора на основе инверсного алгоритма метода Монте-Карло / В.М. Янборисов, Д.В. Стяжкин, В.З. Мингалеев, В.П. Захаров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2023. – Т. 65, №2. – С. 151-160.

58. Credendino, R. Toward a unified model explaining heterogeneous Ziegler–Natta catalysis / R. Credendino, D. Liguori, Z. Fan, G. Morini, L. Cavallo // *ACS Catalysis.* – 2015. – V. 5. – P. 5431-5435.

59. Liu, L. Determination of the evolution of heterogeneous single metal atoms and nanoclusters under reaction conditions: which are the working catalytic sites? / L. Liu, D.M. Meira, R. Arenal, P. Concepción, A.V. Puga, A. Corma // *ACS Catalysis.* – 2019. – V. 9. – P. 10626-10639.

60. Lu, Y. A Versatile approach for quantification of surface site fractions using reaction kinetics: the case of CO oxidation on supported Ir single atoms and nanoparticles / Y. Lu, C.-T. Kuo, L. Kovarik, A.S. Hoffman, A. Boubnov, D.M., Driscoll, J.R. Morris, S.R. Bare, A.M. Karim // *Journal of Catalysis.* – 2019. – V. 378. – P. 121-130.

61. Rana, R. Quantifying the site heterogeneities of non-uniform catalysts using QuantEXAFS / R. Rana, J. Hong, A.S. Hoffman, B. Werghi, S.R. Bare, A.R. Kulkarni // *Chem.–Methods.* – 2024. – V. 5. – Article e202400020.

62. DeRita, L. Catalyst architecture for stable single atom dispersion enables site-specific spectroscopic and reactivity measurements of CO adsorbed to Pt atoms, oxidized Pt clusters, and metallic Pt clusters on TiO₂ / L. DeRita, S. Dai, K. Lopez-Zepeda, N. Pham, G.W. Graham, X. Pan, P. Christopher // *Journal of the American Chemical Society.* – 2017. – V. 139. – P. 14150-14165.

63. Bates, J.S. Chemical kinetic method for active-site quantification in Fe-N-C catalysts and correlation with molecular probe and spectroscopic site-counting methods / J.S. Bates, J.J. Martinez, M.N. Hall, A.A. Al-Omari, E. Murphy, Y. Zeng, F. Luo, M. Primbs, D. Menga, N. Bibent, M.T. Sougrati, F.E. Wagner, P. Atanassov, G. Wu, P.

Strasser, T.-P. Fellingner, F. Jaouen, T.W. Root, S.S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – V. 145. – P. 26222-26237.

64. Sahraie, N.R. Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts / N.R. Sahraie, U.I. Kramm, J. Steinberg, Y. Zhang, A. Thomas, T. Reier, J.-P. Paraknowitsch, P. Strasser // *Nature communications*. – 2015. – V. 6. – Article 8618.

65. Boyes, E.D. Single atom dynamics in chemical reactions / E.D. Boyes, A.P. LaGrow, M.R. Ward, R.W. Mitchell, P.L. Gai // *Accounts of Chemical Research*. – 2020. – V. 53. – P. 390-399.

66. Afrin, S. Beyond upper bound estimates of active site densities in heterogeneous catalysis: a note on the critical role of titrant pressure / S. Afrin, P. Bollini // *Journal of Catalysis*. – 2022. – V. 413. – P. 76-80.

67. Kissin, Y.V. Active centers in Ziegler–Natta catalysts: formation kinetics and structure / Y.V. Kissin // *Journal of Catalysis*. – 2012. – V. 292. – P. 188-200.

68. Kissin, Y.V. Propylene polymerization reactions with supported Ziegler–Natta catalysts: observing polymer material produced by a single active center / Y.V. Kissin, V.P. Marin, P.J. Nelson // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 55. – P. 3832-3841.

69. Zhang, B. Responses of a supported Ziegler–Natta catalyst to comonomer feed ratios in ethylene–propylene copolymerization: differentiation of active centers with different catalytic features / B. Zhang, Q. Qian, P. Yang, B. Jiang, Z. Fu, Z. Fan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60. – P. 4575-4588.

70. Lamparelli, D.H. Stereoregular polymerization of acyclic terpenes / D.H. Lamparelli, M. Winnacker, C. Capacchione // *ChemPlusChem*. – 2022. – V. 87. – Article e202100366.

71. Leicht, H. Stereoselective copolymerization of butadiene and functionalized 1,3-dienes / H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking // *ACS Macro Letters*. – 2016. – V. 5, №6. – P. 777-780.

72. Niu, Q. Trans-1,4-stereospecific copolymerization of isoprene and butadiene catalyzed by $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ type Ziegler-Natta catalyst II. Copolymerization kinetics and

mechanism / Q. Niu, W. Li, X. Liu, R. Wang, A. He // *Polymer*. – 2018. – V. 143. – P. 173-183.

73. Tanaka, R. Synthesis of chain-end functional polydienes using diene comonomer bearing boronic acid masked with diamionaphthalene / R. Tanaka, Y. Kuwabara, Y. Nakayama, T. Shiono // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – Article 9007.

74. Zhang, Q.-F. Synthesis and characterization of trans-1,4-butadiene/isoprene copolymers: determination of monomer reactivity ratios and temperature dependence / Q.-F. Zhang, X.-B. Jiang, A.-H. He // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2014. – V. 32, №8. – P. 1068-1076.

75. Nguyen, T. Machine learning approach to polymer reaction engineering: determining monomers reactivity ratios / T. Nguyen, M. Bavarian // *Polymer*. – 2023. – V. 275. – Article 125866.

76. Wang, F. Randomly coordinative chain transfer copolymerization of 1,3-butadiene and isoprene: a highly atom-economic way for accessing butadiene/isoprene rubber / F. Wang, M. Zhang, H. Liu, Y. Hu, X. Zhang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59, №23. – P. 10754-10762.

77. Ren, W. Living (co)polymerization of isoprene and butadiene with unparallel stereoselectivity catalyzed by single rare-earth metal cationic species / W. Ren, F. You, J. Zhai, X. Kang, Y.-M. So, X. Shi // *Macromolecules*. – 2022. – V. 55. – P. 10640-10650.

78. Leicht, H. Stereoselective copolymerization of butadiene and functionalized 1,3-dienes with neodymium-based catalysts / H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №21. – P. 8464-8468.

79. Li, W. Synthesis and characterization of trans-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) rubbers (TBIR) with different fraction and chain sequence distribution and its influence on the properties of natural rubber/TBIR/carbon black composites / W. Li, W. Peng, S. Ren, A. He // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №24. – P. 10609-10617.

80. Shao, H. Temperature rising elution fractionation and fraction characterization of trans-1,4-poly(isoprene-co-butadiene) / H. Shao, S. Ren, R. Wang, A. He // *Polymer*. – 2020. – V. 186. – Article 122015.

81. Maity, B. A multivariate linear regression approach to predict ethene/1-olefin copolymerization statistics promoted by group 4 catalysts / B. Maity, Z. Cao, J. Kumawat, V. Gupta, L. Cavallo // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11. – P. 4061-4070.

82. Bhatia, S. Rubber technology / S. Bhatia, A. Goel. – New Delhi: Woodhead Publ. India Pvt. Ltd, 2019. – 666 p.

83. Kotnees, D. Ruber to rubber adhesion / D. Kotnees, A. Bhomick. – Beverly: Scrivener Publ, 2021. – 429 p.

84. Jiang, X.-B. Synthesis and characterization of trans-1,4-butadiene/isoprene copolymers: determination of sequence distribution and thermal properties / X.-B. Jiang, Q.-F. Zhang, A.-H. He // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2015. – V. 33, №6. – P. 815-822.

85. Wang, H. The influence of trans-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers (TBIR) with different molecular weights on the NR/TBIR blends / H. Wang, R.-G. Wang, Y.-S. Ma, B. Luan, A.-H. He // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2019. – V. 37. – P. 966-973.

86. Fedorova, A.F. Development of elastomeric materials based on butadiene-isoprene rubber / A.F. Fedorova, M.L. Davydova, N.V. Shadrinov, A.A. Borisova, A.R. Khaldeeva // *Petroleum Engineering*. – 2021. – V. 19, №1. – P. 131-141.

87. Zhang, X. Elastomer nanocomposites with superior dynamic mechanical properties via trans-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) incorporation / X. Zhang, H. Cui, L. Song, H. Ren, R. Wang, A. He // *Composites Science and Technology*. – 2018. – V. 158. – P. 156-163.

88. Li, N. Aging behaviors of trans-1,4-poly(isoprene-co-butadiene) copolymer rubber / N. Li, X. Zong, H. Li, A. He, X. Zhang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – V. 183. – Article 109456.

89. Zong, X. Regulation effects of trans-1,4-poly(isoprene-co-butadiene) copolymer on the processability, aggregation structure and properties of chloroprene

rubber / X. Zong, Sh. Wang, N. Li, H. Li, X. Zhang, A. He // *Polymer*. – 2021. – V. 213. – Article 123325.

90. Wang, H. Multi-block copolymer as reactive multifunctional compatibilizer for NR/BR blends with desired network structures and dynamical properties: compatibility, co-vulcanization and filler dispersion / H. Wang, X. Zhang, H. Nie, R. Wang, A. He // *Composites: Part A*. – 2018. – V. 116. – P. 197-205.

91. Doerr, A.M. Advances in polymerizations modulated by external stimuli / A.M. Doerr, J.M. Burroughs, S.R. Gitter, X. Yang, A.J. Boydston, B.K. Long // *ACS Catalysis*. – 2020. – V. 10, №24. – P. 14457-14515.

92. Zhou, Y.-N. Role of external field in polymerization: mechanism and kinetics / Y.-N. Zhou, J.-J. Li, Y.-Y. Wu, Z.-H. Luo // *Chemical Reviews*. – 2020. – V. 120, №5. – P. 2950-3048.

93. Ponomarenko, A.T. Action of mechanical forces on polymerization and polymers / A.T. Ponomarenko, A.R. Tameev, V.G. Shevchenko // *Polymers*. – 2022. – V. 14, №3. – Article 604.

94. Zakharov, V.P. The influence of the hydrodynamic conditions of reaction mixture flow on the thermomechanical properties of copolymers of butadiene and isoprene / V.P. Zakharov, I.D. Zakirova, V.Z. Mingaleev, E.M. Zakharova // *International Polymer Science and Technology*. – 2014. – V. 41, №12. – P. 7-10.

95. Садыков, И.В. Стереоспецифическая полимеризация изопрена при формировании катализатора на основе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук / И.В. Садыков. – Уфа, 2005. – 146 с.

96. Мингалеев, В.З. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена на титановом катализаторе при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь: дис. ... канд. хим. наук / В.З. Мингалеев. – Уфа, 2008. – 173 с.

97. Тайбулатов, П.А. Стереоспецифическая сополимеризация бутадиена с изопреном на титановом катализаторе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук / П.А. Тайбулатов. – Уфа, 2011. – 164 с.

98. Морозов, Ю.В. Модификация в турбулентных потоках титановых и неодимовых катализаторов синтеза полиизопрена: дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Морозов. – М., 2013. – 189 с.

99. Зиганшина, А.С. Макрокинетика ионно-координационной полимеризации бутадиена на титановой каталитической системе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук / А.С. Зиганшина. – Уфа, 2017. – 137 с.

100. Терещенко, К.А. Физико-химические закономерности формирования и функционирования полицентровых металлокомплексных каталитических систем на примере процессов полимеризации: дис. ... док. хим. наук / К.А. Терещенко. – Уфа, 2020. – 487 с.

101. ANSYS Fluent theory guide. – Southpointe: ANSYS, Inc., 2013. – 780 p.

102. ANSYS Fluent population balance module manual. – Southpointe: ANSYS, Inc., 2013. – 66 p.

103. Coualaloglou, C.A. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions / C.A. Coualaloglou, L.L. Tavlarides // Chemical Engineering Science. – 1977. – V. 32. – P. 1289-1297.

104. Андрушкевич, Т.В. Научное наследие Георгия Константиновича Борескова / Т.В. Андрушкевич, В.И. Бухтияров // Кинетика и Катализ. – 2019. – Т. 60, №2. – С. 152-168.

105. Luo, H. Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions / H. Luo, H.F. Svendsen // AIChE Journal. – 1996. – V. 42, №5. – P. 1225-1233.

106. Lehr, F. Bubble-size distributions and flow fields in bubble columns / F. Lehr, M. Millies, D. Mewes // AIChE Journal. – 2002. – V. 48, №11. – P. 2426-2443.

107. Moreno-Atanasio, R. Mechanistic analysis and computer simulation of impact breakage of agglomerates: effect of surface energy / R. Moreno-Atanasio, M. Ghadiri // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61, №8. – P. 2476-2481.

108. Tereshchenko, K.A. Control of molar mass characteristics of polybutadiene—a component of sticky glue—by physical modification of the catalytic

system in turbulent flows / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, A.S. Ziganshina, G.M. Ganiev, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Polymer Science, Series D. – 2020. – V. 13, №3. – P. 250-257.

109. Ziganshina, A.S. Controlling the activity of particles of $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system by changing their dispersion composition in the process of producing low-molar-mass polybutadiene—a component of sticky glue / A.S. Ziganshina, D.A. Shiyan, G.M. Ganiev, K.A. Tereshchenko, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Polymer Science, Series D. – 2020. – V. 13, №4. – P. 365-371.

110. Ganiev, G.M. Relationship of molecular-mass characteristics of polyisoprene, component of vulcanized sealant, with particle sizes of catalytic system $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ in isoprene polymerization / G.M. Ganiev, K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, A.S. Ziganshina, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Polymer Science, Series D. – 2021. – V. 14. – P. 392-395.

111. Tereshchenko, K.A. Modeling of the physicochemical hydrodynamics of the synthesis of butadiene rubber on the $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system modified in turbulizing flows / K.A. Tereshchenko, A.S. Ziganshina, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – V. 11. – P. 504-512.

112. Fazakas-Anca, I.S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression / I.S. Fazakas-Anca, A. Modrea, S. Vlase // Polymers. – 2021. – V. 13. – Article 3811.

113. Murzin, D. Catalytic kinetics chemistry and engineering, 2nd ed. / D. Murzin, T. Salmi. – Elsevier B.V., 2016. – 740 p.

114. Vigdorowitsch, M. Freundlich isotherm: an adsorption model complete framework / M. Vigdorowitsch, A. Pchelintsev, L. Tsygankova, E. Tanygina // Applied Sciences. – 2021. – V. 11. – Article 8078.

115. Al-Ghouti, M.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review / M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 393. – Article 122383.

116. Sips, R. On the structure of a catalyst surface / R. Sips // Journal of Chemical Physics. – 1948. – V. 16. – P. 490-495.

117. Sips, R. On the structure of catalyst surface. II / R. Sips // Journal of Chemical Physics. – 1950. – V. 18. – P. 1024-1026.

118. Van Tassel, P.R. New lattice model for adsorption of small molecules in zeolite micropores / P.R. Van Tassel, H.T. Davis, A.V. McCormick // AIChE Journal. – 1994. – V. 40. – P. 925-934.

119. Pazzona, F.G. Thermodynamics of the one-dimensional parallel kawasaki model: exact solution and mean-field approximations / F.G. Pazzona, P. Demontis, G.B. Suffritti // Physical Review E. – 2014. – V. 90. – Article 022118.

120. Fowler, R. Statistical thermodynamics / R. Fowler, E. Guggenheim. – Cambridge: Macmillan Co: Cambridge Univ. Press, 1956. – 701 p.

121. Barbero, G. Effective adsorption energy and generalization of the Frumkin-Fowler-Guggenheim isotherm / G. Barbero, L.R. Evangelista, I. Lelidis // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Article 114795.

122. Cabrera, M.I. Methyl oleate isomerization and hydrogenation over Ni/ α - Al_2O_3 : A kinetic study recognizing differences in the molecular size of hydrogen and organic species / M.I. Cabrera, R.J. Grau // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – V. 287. – P. 24-32.

123. Tereshchenko, K.A. Effect of monomer mixture composition on TiCl_4 - $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system activity in butadiene–isoprene copolymerization: a theoretical study / K.A. Tereshchenko, R.T. Ismagilov, N.V. Ulitin, Y.L. Lyulinskaya, A.S. Novikov // Computation. – 2025. – V. 13, №8. – Article 184.

124. Исмагилов, Р.Т. Прогноз концентраций активных центров каталитической системы TiCl_4 - $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена в рамках теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Издательство КНИТУ, 2024. – С. 179-181.

125. Исмагилов, Р.Т. Теоретический анализ влияния состава мономерной смеси на скорость сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии TiCl_4 -

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2025. – С. 42.

126. Исмагилов, Р.Т. Теоретическое описание процесса формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при синтезе сополимера бутадиена и изопрена / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: сб. тез. докл, том 2. – Томск: Издательство ТПУ, 2025. – С. 158.

127. Wu, Y. Controlled step-growth polymerization / Y. Wu, M. Ding, J. Wang, B. Zhao, Z. Wu, P. Zhao, D. Tian, Y. Ding, A. Hu // CCS Chemistry. – 2020. – V. 2. – P. 64-70.

128. 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.

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

130. Tereshchenko, K.A. Impact of reaction system turbulence on the dispersity and activity of heterogeneous Ziegler-Natta catalytic systems for polydiene production: insights from kinetic and CFD analyses / К.А. Tereshchenko, N.V. Ulitin, R.T. Ismagilov, A.S. Novikov // Compounds. – 2025. – V. 5, №4. – Article 39.

131. Исмагилов, Р.Т. Наиболее эффективный подход к физической модификации каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ за счет турбулентного перемешивания реакционной системы / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А.

Шиян, Н.В. Улитин // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Издательство КНИТУ, 2024. – С. 182-184.

132. Исмагилов, Р.Т. Влияние интенсивности и времени турбулентного перемешивания реакционной системы на этапе ее формирования на скорость сополимеризации бутадиена и изопрена, катализируемой системой $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2025. – С. 41.

133. Исмагилов, Р.Т. Влияние кинетической энергии турбулентности реакционной системы на этапе ее формирования на скорость ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена: теоретический анализ физической химии явления / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: сб. тез. докл, том 2. – Томск: Издательство ТПУ, 2025. – С. 157.