

УДК 541.64:547.315.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИЦЕНТРОВОГО ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ИНВЕРСНОГО АЛГОРИТМА МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО¹

© 2023 г. В. М. Янборисов^{a,*}, Д. В. Стяжкин^b, В. З. Мингалеев^b, В. П. Захаров^a

^aУфимский университет науки и технологий
450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия

^bУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, проспект Октября, 71, Россия

*e-mail: yanborisovvm@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Для полимеризации бутадиена в присутствии полицентрового катализатора $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ решена обратная кинетическая задача с идентификацией кинетической схемы и определением кинетических параметров. Предварительно экспериментальное молекулярно-массовое распределение макромолекул полибутадиена аппроксимировано суперпозицией распределений Флори. Моделирование полимеризации проведено методом Монте-Карло с использованием нового быстродействующего “инверсного” алгоритма, позволившего на два порядка сократить время вычислений по сравнению с классической схемой метода. Показано, что для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов в присутствии полицентровых катализаторов недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей конверсии мономера от времени и зависимостей средних масс (или средних степеней полимеризации) от времени полимеризации. Требуется также совпадение молекулярно-массовых распределений при всех временах полимеризации.

DOI: 10.31857/S2308113923700456, EDN: WZLPFC

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции использования полимерных материалов предполагают точное задание их эксплуатационных характеристик. Это в свою очередь стимулирует разработку и совершенствование способов прецизионного контроля молекулярной структуры синтетических полимеров [1, 2]. Широкие возможности для точного регулирования молекулярной структуры полимеров открывает каталитическая полимеризация [3–7]. С помощью подобранного катализатора можно вовлекать новые мономеры в сополимеризацию, регулировать последовательность распределения звеньев сомономеров и стереоизомеров вдоль цепи, регулировать длину цепей и их топологическое строение. Для устойчивого получения коммерческих полимеров, удовлетворяющих постоянно растущим требованиям потребителей, большую роль играет также правильная настройка параметров технологического процесса, которая учитывает специфику строения и механизма действия используемых катализаторов. В связи с

этим в разработке полимерных материалов с точно заданными эксплуатационными характеристиками большую роль играют методы математического моделирования [8–10].

За последние десять лет в области каталитической полимеризации достигнуты значительные успехи не только в разработке новых катализаторов, но и в математическом моделировании процессов полимеризации. Широкое распространение математических методов в разработке полимерных материалов обусловлено тем, что такие методы могут быть использованы в качестве мощного инструмента для изучения механизма полимеризации (обратные задачи). В данном случае математическому описанию и обработке подвергаются, как правило, лабораторные эксперименты [11]. Полученные в результате решения обратных задач данные могут быть использованы для построения комплексных математических моделей, описывающих реальный технологический процесс с учетом конструкции реактора, а также физических процессов тепло- и массопереноса. Такие модели, решающие прямые задачи, фактически представляют собой цифровой двой-

¹ Работа была подготовлена для выпуска, посвященного юбилею академика Ю.Б. Монакова.

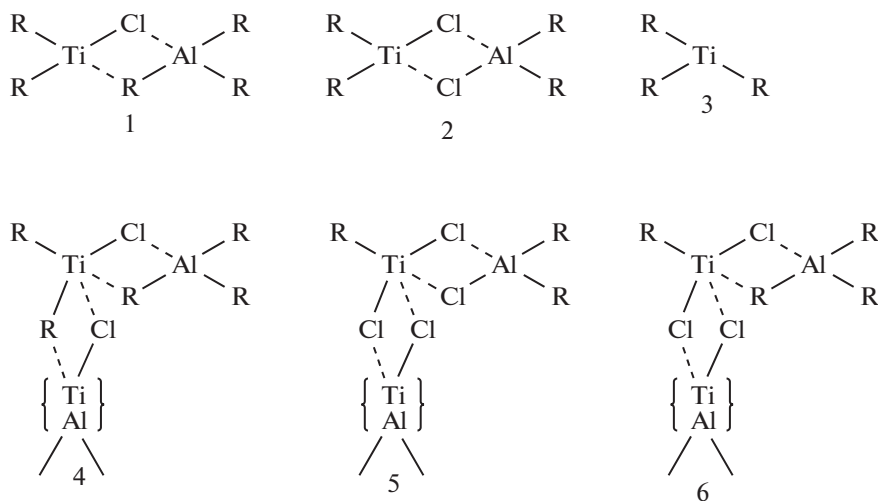
ник производственного процесса и служат для управления им [9, 12]. Подобная преэмптентность называется многоуровневым моделированием, которое в настоящее время широко используется для процесса получения полиолефинов [11, 13–18].

Применительно к синтезу полиолефинов под действием гетерогенных катализаторов микроуровень описывает кинетику полимеризации, молекулярно-массовые и композиционные распределения (**КР**) на уровне реагирующих молекул [19, 20]. Мезоуровень полимеризации характеризует кинетику, ММР и КР полимеров на уровне единичной частицы катализатора с учетом явлений теплопереноса и диффузии в порах различной иерархии [21, 22]. Макроуровень полимеризации описывает ММР, КР, выход полимера и его макроскопические свойства (размер частиц, насыпная плотность, показатель текучести расплава и т.д.) для всего продукта при определенных условиях ведения процесса [17, 23, 24]. Особенностью моделей уровня выше микроскопического является их гибридный характер, т.е. согласованное сочетание различных физических подмоделей с определенным подходом к их математической формулировке (детерминистский, вероятностный) [25, 26] и методам решения.

Ядром многоуровневой модели процесса получения промышленно важных полимеров является микроуровень, который определяет адекватность описания макроскопических свойств в дальнейших надстройках модели. В связи с этим вопросам идентификации кинетической схемы полимеризации и ее количественным характеристикам (концентрации, кинетические константы), расчету ММР и КР полимеров с помощью математической обработки экспериментальных результатов уделяется много внимания. Для синтеза полиолефинов и стереорегулярных каучуков

под действием катализаторов типа Циглера–Натта одним из ключевых является вопрос количественного описания кинетики полимеризации для определенных типов активных центров полимеризации (**АЦ**) и соответственно ММР и КР для полимеров. Для получения информации о числе типов **АЦ**, производящих фракции полимера с определенными параметрами молекулярного строения, используются экспериментальные ММР и КР для всего образца полимера. Для полиолефинов практическое применение нашли разработанные проф. Дж. Соаресом методы одномерной (только из ММР) и двумерной (из ММР и КР) деконволюции, позволяющие для коммерческих катализаторов определить число типов **АЦ**, производящих макромолекулы определенной длины, состава и разветвленности [19, 27–30]. Процедуры деконволюции экспериментальных ММР и КР полиолефинов на их элементарные составляющие для определенного типа **АЦ** используются для определения констант скоростей реакций, образующих кинетическую схему полимеризации [31–33].

Моделированию на микроуровне полимеризации 1,3-диенов на полицентровых катализаторах типа Циглера–Натта посвящена значительная часть работ академика РАН Юрия Борисовича Монакова. Отличительной особенностью данных работ является рассмотрение результатов математического моделирования кинетики полимеризации и ММР полидиенов совместно с данными квантово-химического моделирования структур **АЦ** [34]. В результате были определены различные варианты структур **АЦ**, вклад которых определяется природой катализатора, условиями его приготовления и условиями проведения полимеризации [35]. Ниже показано строение возможных типов **АЦ**, которые могут функционировать в титановых катализаторах $\text{TiCl}_4\text{--AlR}_3$ [34].



Следует отметить, что использование вероятностных методов при кинетическом моделировании ММР [31–33] затрудняет определение кинетических констант стадий полимеризации для каждого типа АЦ. Это связано с тем, что не всегда удается найти аналитическое выражение для зависимости доли полимера, произведенной АЦ определенного типа, от времени. Следовательно, возникает необходимость численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих ММР, что является весьма трудной задачей [36]. Применительно к моделированию полимеризации 1,3-диенов под действием катализаторов Циглера–Натта дополнительная сложность связана с высокой изменчивостью числа типов АЦ; она отсутствует для “полиолефиновых” катализаторов, где число типов АЦ более постоянно при варьировании условий. В работе [37] решение обратной кинетической задачи полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ проводилось с применением модели “мгновенного” инициирования. Удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных данных удалось добиться только путем введения в рассмотрение некоего гипотетического “быстрого” агента. Тем не менее, сформулированная в работе [37] идея определения констант скорости реакции дезактивации АЦ оказалась удачной и была применена в работе [30].

В настоящей работе мы рассматриваем подход к моделированию на микроуровне, который объединяет решение обратных задач по идентификации АЦ с решением прямой задачи воспроизведения экспериментальных ММР методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма. Инверсный алгоритм значительно сокращает время расчета, что позволяет многократно решать систему дифференциальных уравнений для ММР и тем самым определять кинетические параметры полимеризации на каждом типе АЦ. В качестве объекта исследования выбрана полимеризация бутадиена на катализаторе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Это связано с тем, что полученный на нем полибутadiен имеет весьма широкое ММР, что позволяет продемонстрировать возможности усовершенствованного подхода к моделированию полимеризации на микроуровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл при постоянном перемешивании в присутствии отдельно приготовленного (предварительная выдержка 30 мин при 0°C) катализатора $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при комнатной температуре в толуоле. Начальные концентрации мономера и катализатора составляли $[\text{бутадиен}]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л.

Соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 1.6$. Все операции по приготовлению катализатора и проведению полимеризации выполняли в атмосфере аргона. Выход полимера определяли гравиметрическим методом. Молекулярную массу и ММР находили методом гель-проникающей хроматографии на приборе “Waters GPC – 2000” (30°C, элюент толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, узкодисперсный полистирольный стандарт; параметры соотношения Марка–Куна–Хаувинка $K = 3.05 \times 10^{-4}$, $a = 0.725$ [38]).

Анализы выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии Российской академии наук и Регионального центра коллективного пользования “Агидель” Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Прямую задачу моделирования процесса полимеризации решали методом Монте-Карло с помощью разработанного инверсного алгоритма [39, 40]. Данный алгоритм позволил добиться ускорения расчетов примерно в 100 раз по сравнению с классическим алгоритмом метода Монте-Карло на основе цепей Маркова. Ускорение достигнуто за счет инверсии: по классическому алгоритму для каждого элемента ансамбля случайным образом разыгрываются акты различных событий; в “инверсном” алгоритме событие разыгрывается только для некоторых элементов ансамбля в соответствии со скоростями реакций. Расчеты проводили для ансамбля до 5×10^6 молекул катализатора и до 5×10^{10} молекул мономера.

Программный комплекс позволяет проводить расчеты в двух режимах. В режиме “без датчика” рассчитываются только число элементарных актов реакций и модельные зависимости конверсии мономера $U(t)$ и среднечисленной степени полимеризации $\bar{P}_n(t)$ от времени полимеризации. В режиме “с датчиком” вычисляются ММР и молекулярные массы макромолекул. В режиме “без датчика” решение прямой задачи происходит за доли секунды, что позволяет решать обратные задачи, в которых требуется многократное решение прямой задачи. Время решения прямой задачи в режиме “с датчиком”, т.е. с применением метода Монте-Карло, зависит от величины ансамбля и максимально составляет несколько десятков минут.

Обратную задачу определения кинетических параметров решали, аппроксимируя экспериментальные зависимости конверсии мономера и среднечисленной степени полимеризации методом наименьших квадратов, а также сравнивая модельные и экспериментальные ММР в различные моменты полимеризации. Использовали два

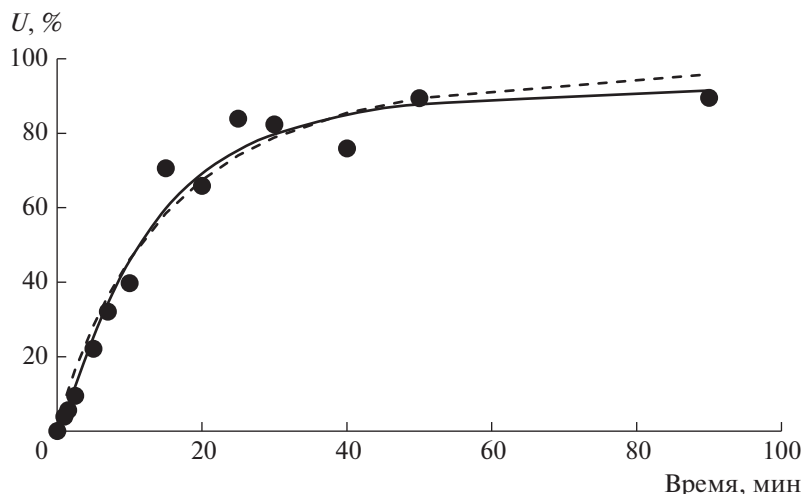
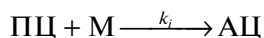


Рис. 1. Зависимость выхода полибутадиена от времени полимеризации. Точки — эксперимент, кривые — расчет (пунктир — “мгновенное” иницирование, сплошная — “медленное” иницирование).

метода: метод случайного спуска и метод Гаусса—Ньютона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На начальном участке конверсионной кривой при полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{—Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (рис. 1, кривая 1) наблюдается слабая S-образность, что может быть обусловлено наличием медленного иницирования. В случае медленного иницирования в начальный момент времени в системе отсутствуют АЦ полимеризации, но есть потенциальные центры (ПЦ), которые в результате реакции иницирования превращаются в АЦ:



Если пренебречь S-образностью, то при $t = 0$ все АЦ в системе уже сформированы. Тогда формально скорость реакции иницирования равна скорости реакции роста цепей $k_i = k_p$, т.е. иницирование практически мгновенное. В связи с этим моделирование полимеризации методом Монте-Карло проводили по вариантам “мгновенного” и “медленного” иницирования.

Конверсия мономера не достигает 100%, начиная со времени 50 мин она не изменяется (рис. 1). Следовательно, происходит дезактивация АЦ в процессе полимеризации, и к $t = 50$ мин практически все АЦ дезактивируются.

Выход зависимости $\bar{P}_n(t)$ на горизонтальное плато (рис. 2, точки 1) означает, что передача цепи на сокатализатор либо вовсе отсутствует, либо очень мала, и имеется только передача цепи на мономер. Исходя из значений полидисперсности

(рис. 3), ММР полибутадиена является достаточно широким. В самом начале полимеризации полидисперсность резко возрастает, а затем постепенно снижается. Такое изменение может быть обусловлено наличием нескольких типов АЦ, причем к концу полимеризации число типов АЦ может уменьшаться.

В начале полимеризации ММР постепенно сдвигается в длинно-цепную область. Начиная с времени 7 мин ММР можно считать неизменным в пределах погрешности опыта (рис. 4). По высокомолекулярной границе ММР полибутадиена в соответствии с работой [10] оценили минимальное значение константы скорости роста цепей на “быстрых” АЦ, производящих самые длинные макромолекулы. При времени полимеризации $t = 1$ мин константа скорости роста цепей $k_p \sim P_{\max}/([M]_0 t) = 32000/1.5 = 21000 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, где $P_{\max}$ — наибольшее значение в гель-хроматограмме, $[M]_0$ — начальная концентрация мономера. При такой величине k_p будет достигнута максимальная длина макромолекулы ПБ при росте на АЦ без каких-либо передач цепи. Учитывая, что для формирования ММР (рис. 4) необходимо хотя бы несколько актов передачи цепи, оценку следует повысить в несколько раз. Для самых “быстрых” АЦ окончательная оценка $k_p > 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевым параметром полицентровой каталитической системы является число типов АЦ. При аппроксимации ММР суперпозицией распределений Флори определены число типов АЦ N , среднечисленная масса ПБ, полученного на АЦ j -го типа, $\bar{M}_{nj}$ и массовая доля фракции полимера, полученного на j -том типе АЦ, W_j .

Если происходит только передача цепи на мономер, и нет дезактивации АЦ, то ММР должно

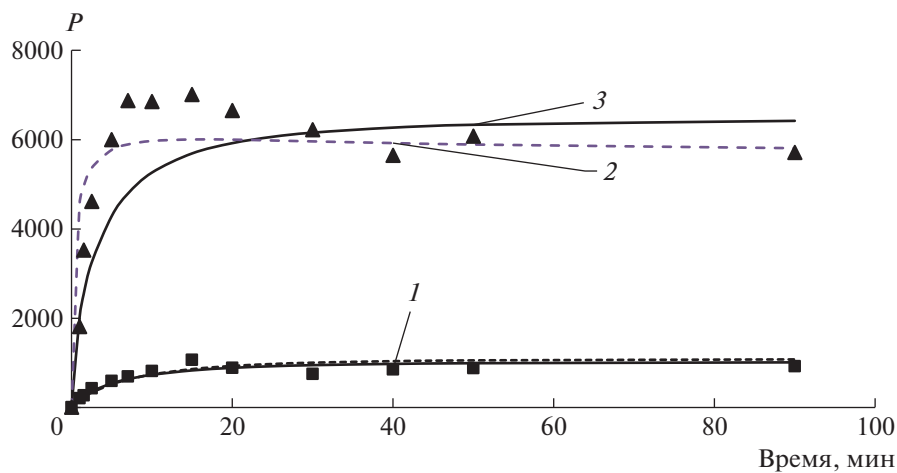


Рис. 2. Зависимость среднечисленной (1) и среднемассовой (2, 3) степени полимеризации от времени полимеризации: 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

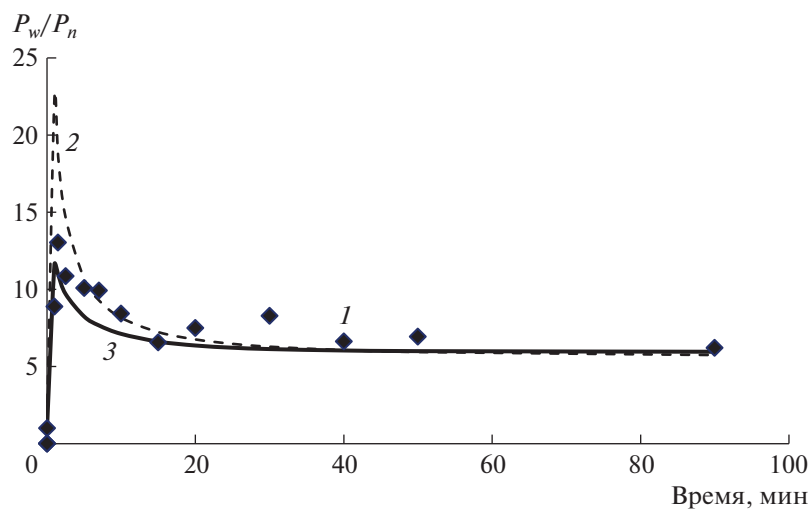


Рис. 3. Изменение полидисперсности ПБ в ходе полимеризации: 1 – эксперимент, 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

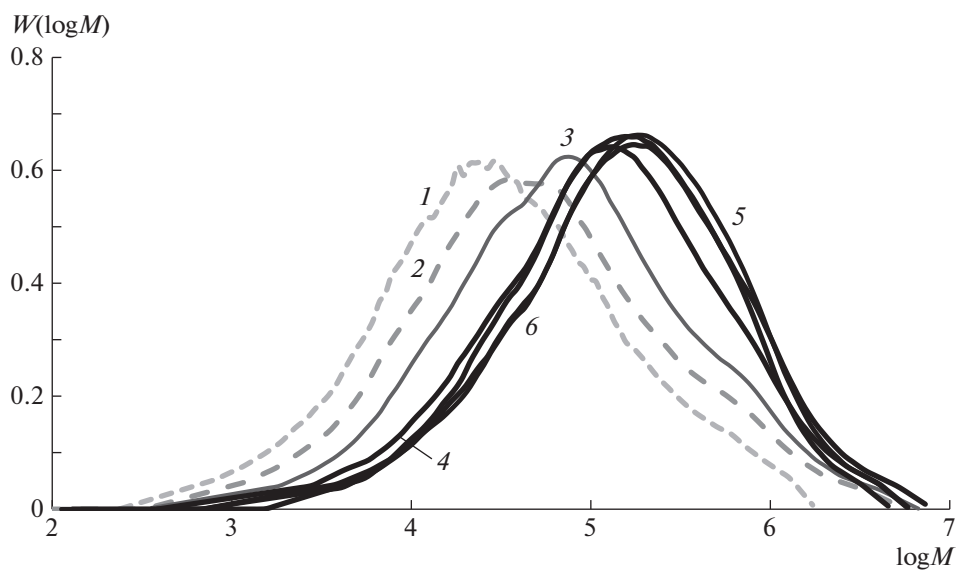


Рис. 4. Эволюция экспериментального ММР полибутадиена в ходе полимеризации. Время полимеризации 1 (1), 1.5 (2), 2.5 (3), 5 (4), 10 (5) и 90 мин (6).

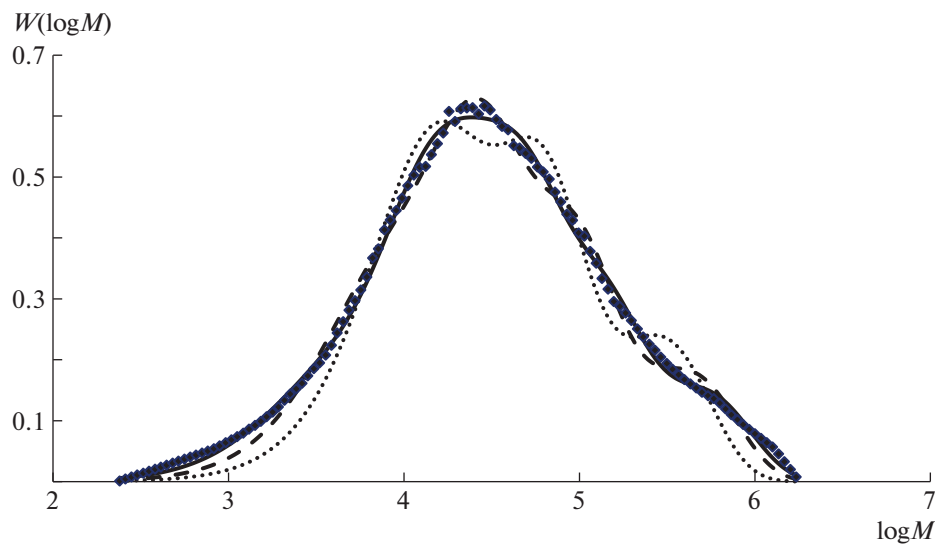


Рис. 5. Аппроксимация экспериментального (точки) ММР полибутадиена суперпозицией распределений Флори при $N = 3-5$. Число типов АЦ $N = 5$ (сплошная кривая), 4 (штриховая) и 3 (пунктирная).

быть суперпозицией распределений Флори, продуцируемых активным центром каждого типа. При наличии дезактивации АЦ так будет только для самых малых времен полимеризации. В связи с этим аппроксимировали экспериментальное ММР при времени полимеризации 1 мин; аппроксимацию проводили суперпозицией распределений Флори при различном числе типов АЦ (рис. 5):

$$\frac{dw}{d(\log M)}(M) = \ln 10 \sum_{j=1}^N W_j \cdot M^2 / \bar{M}_{nj}^2 \cdot \exp(-M / \bar{M}_{nj})$$

В результате аппроксимации при разном числе типов АЦ найдены параметры, приведенные в табл. 1. Экспериментальное ММР отлично аппроксимируется суперпозицией пяти распределений Флори с коэффициентом корреляции Пирсона $R^2 = 0.997$ (табл. 1). При уменьшении числа типов АЦ результаты аппроксимации хуже (рис. 5, табл. 1). Таким образом, приходим к выводу, что число типов активных центров $N = 5$.

Методом Монте-Карло с применением инверсного алгоритма проведено моделирование полицентровой полимеризации с АЦ пяти типов; кинетические параметры подбирались с целью совпадения экспериментальных и модельных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$, $\bar{P}_w / \bar{P}_n(t)$ и $\text{ММР}(t)$.

Таблица 1. Параметры парциальных распределений Флори

N	R^2	$\bar{P}_{n1}$	$\bar{P}_{n2}$	$\bar{P}_{n3}$	$\bar{P}_{n4}$	$\bar{P}_{n5}$	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5
5	0.997	22	103	300	980	4400	0.06	0.24	0.34	0.24	0.12
4	0.992	48	190	710	3660	—	0.13	0.38	0.32	0.15	—
3	0.964	110	470	2600	—	—	0.34	0.41	0.19	—	—

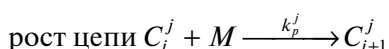
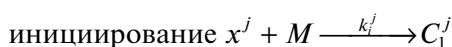
Таблица 2. Кинетические параметры модели с “мгновенным” иницированием

Тип АЦ	$[\text{АЦ}] \times 10^4$, моль/л	k_p , $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	k_d , мин^{-1}	k_m , $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	U , %
1	1.2	200	5	8	0.5
2	0.4	500	1	2	1.9
3	0.056	2000	0.01	4	18.0
4	0.025	10000	0.01	6	40.2
5	0.007	40000	0.025	7	35.2

Таблица 3. Кинетические параметры модели с “медленным” иницированием

Тип АЦ	[ПЦ] × 10 ⁴ , моль/л	[АЦ] _{max} × 10 ⁴ , моль/л	k _i × 10 ⁴ , М ⁻¹ мин ⁻¹	k _p , М ⁻¹ мин ⁻¹	k _d , мин ⁻¹	k _m , М ⁻¹ мин ⁻¹	U, %
1	1	0.064	2.8	370	7.5	5	0.5
2	0.15	0.022	2.8	3000	4.8	20	0.9
3	0.050	0.014	0.3	25000	1	55	10.4
4	0.005	0.003	0.16	100000	0.04	60	40.8
5	0.0030	0.002	0.17	150000	0.04	25	38.8

В исследуемой системе возможны следующие реакции:



Здесь x^j – ПЦ j -го типа, M – мономер, C_i^j – растущая “живая” цепь на АЦ j -го типа, P_i – “мертвая” цепь, i – степень полимеризации, k_i^j , k_p^j , k_M^j , k_d^j – константы скоростей иницирования, роста цепей, передачи цепи на мономер, дезактивации АЦ, $j = 1-5$ – номер АЦ.

Приведенной схеме реакций соответствует система дифференциальных уравнений

$$\frac{d[x^j]}{dt} = -k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M]$$

$$\frac{d[C^j]}{dt} = k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] - k_d^j [C^j]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_M^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M])$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] + k_d^j [C^j])$$

с начальными условиями $[x^j](0) = x_0^j$, $[C^j](0) = 0$, $[M](0) = M_0$, $[P](0) = 0$.

При моделировании с “мгновенным” иницированием реакцию иницирования приравнивали к реакции роста цепи, что соответствует системе дифференциальных уравнений

$$\frac{d[C^j]}{dt} = -k_d^j [C^j]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_M^j \cdot [C^j] \cdot [M])$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \sum_{j=1}^5 (k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] + k_d^j [C^j])$$

с начальными условиями $[C^j](0) = [C^j]_0$, $[M](0) = M_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C^j]$ – концентрация АЦ j -го типа (макроионов любой длины), $[P]$ – суммарная концентрация “мертвых” цепей.

Моделируя вариант с “мгновенным” иницированием, удалось добиться хорошего совпадения экспериментальных и модельных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$, $\bar{P}_w(t)$ и $\bar{P}_w/\bar{P}_n(t)$ (рис. 1–3, кривые 2) при значениях кинетических параметров, приведенных в табл. 2. Однако ММР в разные моменты полимеризации воспроизвести не удалось (рис. 6, кривые 2). Особенно сильно модельные ММР отличаются от экспериментальных при малых временах полимеризации.

В модели с “медленным” иницированием удалось добиться хорошего совпадения всех экспериментальных данных с модельными зависимостями (рис. 1–3, 6, кривые 3) при соответствующих кинетических параметрах (табл. 3).

Константы скорости иницирования, найденные при решении обратной задачи, на несколько порядков ниже констант скорости роста цепей (табл. 3). Это позволяет назвать кинетическую схему моделью с “медленным” иницированием, которая предпочтительнее модели с “мгновенным” иницированием.

Концентрация ПЦ ниже концентрации TiCl_4 на несколько порядков (табл. 2, 3), что может быть связано с размером частиц твердой фазы титанового катализатора [41]. В процессе полимеризации максимальная концентрация АЦ составляет около 10% от концентрации ПЦ, причем она сильно отличается по типам АЦ: от 6% для АЦ первого типа до 70% для АЦ пятого типа (табл. 3). Различие объясняется конкуренцией реакций иницирования и дезактивации АЦ: “медленные” АЦ типов 1–3 быстро формируются, но также очень быстро дезактивируются и исчезают в первые минуты полимеризации (рис. 7, кривые 1–3), а “быстрые” АЦ типов 4–5 инициру-

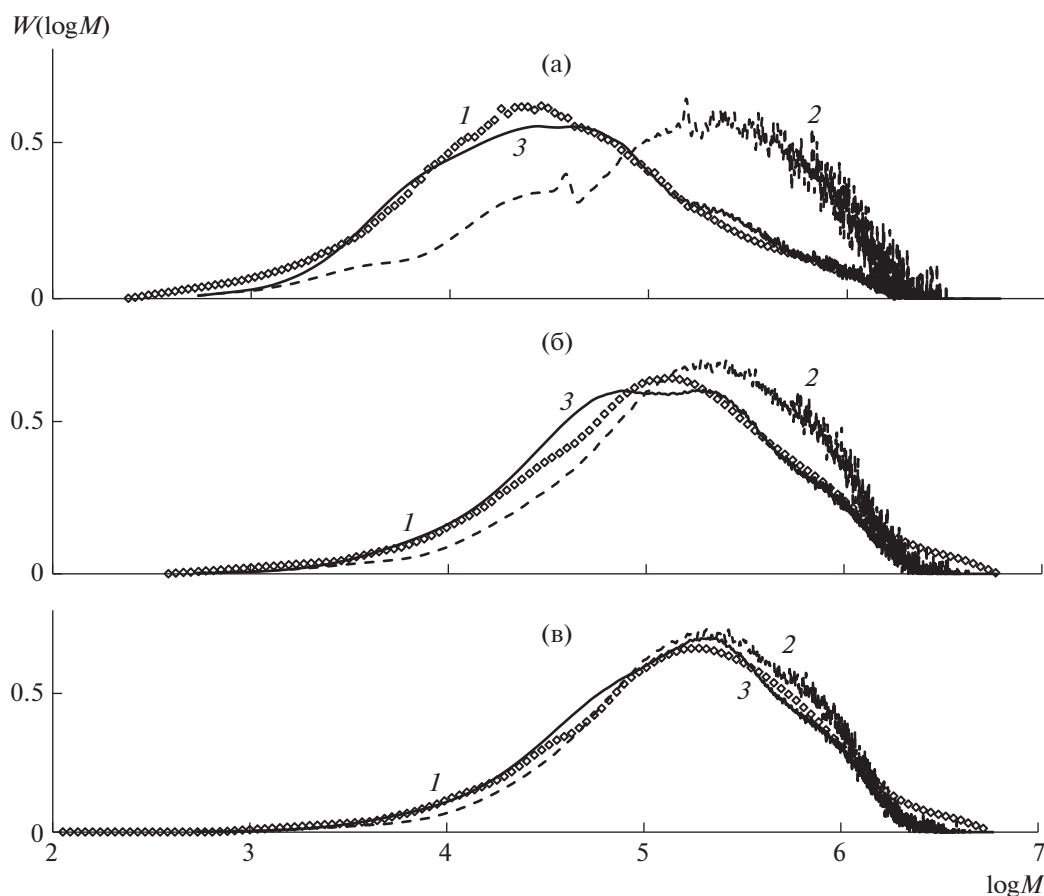


Рис. 6. ММР полибутадиена после 1 (а), 5 (б) и 10 мин полимеризации (в). 1 – эксперимент, 2 – “мгновенное” инициирование, 3 – “медленное” инициирование.

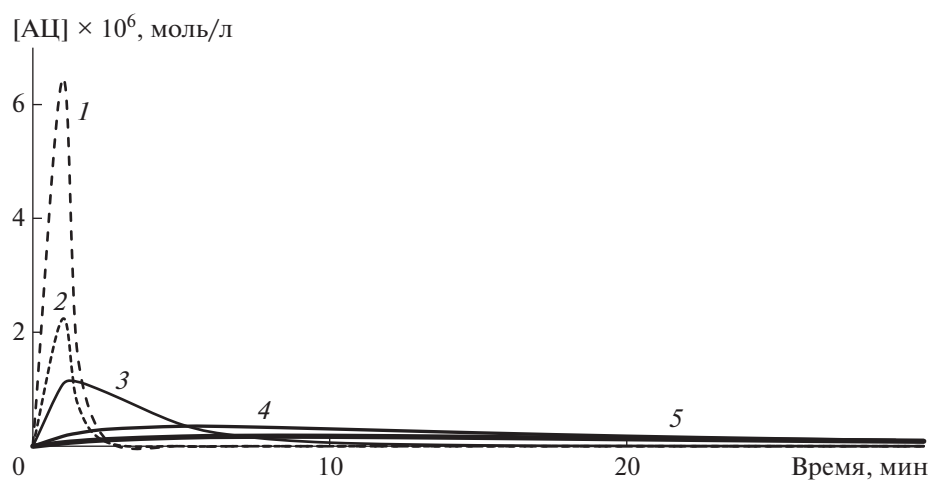


Рис. 7. Изменение концентрации АЦ в ходе полимеризации. Числа у кривых – тип АЦ.

ются медленнее и сохраняются гораздо дольше (рис. 7, кривые 4, 5).

Сравнивая модели с “мгновенным” и “медленным” инициированием, следует отметить, что

обе модели достаточно хорошо позволяют воспроизвести экспериментальные данные по конверсии мономера $\bar{U}(t)$, а также по зависимости среднечисленной $\bar{P}_n(t)$ и среднемассовой $\bar{P}_w(t)$

степени полимеризации от времени. Однако все эти зависимости реализуются при совершенно разных ММР. Таким образом, для идентификации кинетической схемы недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$ и $\bar{P}_w(t)$. Требуется также совпадение ММР при всех временах полимеризации, а не только при каком-то одном времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ полимеризация является полицентровой с числом типов АЦ, равным 5. В начале полимеризации быстро возникают “медленные” АЦ (первые три типа), полимеризация мономера на которых формирует низкомолекулярную область ММР полибутадиена. “Медленные” АЦ быстро дезактивируются и вносят незначительный вклад в конверсию мономера. Концентрация “быстрых” АЦ (типов 4 и 5) составляет не более 10% от общей концентрации АЦ, однако именно они вносят основной вклад в конверсию мономера благодаря очень высоким константам скорости роста цепей. АЦ типов 4 и 5 медленнее иницируются и дезактивируются, чем АЦ первых трех типов. Такая кинетическая схема позволяет объяснить сдвиг широкого ММР полибутадиена в высокомолекулярную область в начале полимеризации и неизменность ММР в дальнейшем.

Для идентификации кинетической схемы полимеризации диенов в присутствии полицентровых катализаторов недостаточно совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей $U(t)$, $\bar{P}_n(t)$ и $\bar{P}_w(t)$. Требуется совпадение экспериментальных и модельных ММР при всех временах полимеризации. Разработанная математическая модель и программный комплекс на основе инверсного алгоритма метода Монте-Карло позволяют моделировать ММР полимеров, полученных на полицентровых катализаторах, за приемлемое время. Это дает возможность многократно рассчитывать ММР и тем самым проводить более точное определение кинетических параметров для каждого типа АЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-20024, <https://rscf.ru/project/23-13-20024/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tailor-Made Polymers / Ed. by J.R. Severn, J.C. Chadwick. Wiley-VCH, 2008.
2. Multimodal Polymers with Supported Catalysts / Ed. by A. Romina, A. Floran Prades, D. Jeremic. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.
3. Guan Zh. // Chem. Asian. J. 2010. V. 5. № 5. P. 1058.

4. Walsh D.J., Hyatt M.G., Miller S.A., Guironnet D. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 12. P. 11153.
5. Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts / Ed. by R. Hoff. New York: Wiley, 2018.
6. Visseaux M. // Catalysts. 2018. V. 8. № 10. P. 442.
7. Ricci G., Pampaloni G., Sommazzi A., Masi F. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 13. P. 5879.
8. Vivaldo-Lima E., Mohammadi Y., Penlidis A. // Processes. 2021. V. 9. № 5. P. 1.
9. Sharma N., Liu Y.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 31. P. 14209.
10. Pladis P., Baltas A., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. № 4. P. 392.
11. Soares J.B.P., Touloupidis V. // Multimodal Polymers with Supported Catalysts / Ed. by A. Albunia, F. Prades, D. Jeremic. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.
12. Ahmad Sh., Hussaina M.A. // Chem. Ind. Chem. Eng. Quart. 2013. V. 19. № 1. P. 13.
13. Dompazis G., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. Mat. Eng. 2005. V. 290. № 6. P. 525.
14. Dompazis G., Kanellopoulos K., Touloupides V., Kiparissides C. // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 19. P. 4735.
15. Kulajanpeng K., Sheibatothman N., Tanthapanichakoon W., McKenna T. // Canad. J. Chem. Eng. 2022. V. 100. № 9. P. 2505.
16. Touloupidis V. // Macromol. React. Eng. 2014. V. 8. № 7. P. 508.
17. Soares J.P.B., McKenna T.F.L. // Canad. J. Chem. Eng. 2022. V. 100. № 9. P. 2432.
18. Yan W.-Ch., Luo Zh.-H., Lu Yi.-H., Chen Xi.-D. // AIChE J. 2012. V. 58. № 6. P. 1717.
19. Soares J.P.B. // Chem. React. Eng. 2001. V. 51. P. 3931.
20. Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Wood-Adams P.M. // Macromol. Symp. 2004. V. 206. № 1. P. 69.
21. Huang K., Xie R. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 1. P. 338.
22. Zheng-Hong Luo, Shao-Hua Wen, De-Pan Shi, Zu-Wei Zheng // Macromol. React. Eng. 2010. V. 4. P. 123.
23. Dompazis G., Kanellopoulos V., Kiparissides C. // Macromol. React. Eng. 2005. V. 290. № 6. P. 525.
24. Krallis A., Ali M. Al., Kanellopoulos V. // Macromol. React. Eng. 2022. P. 2200009.
25. Liu B., Liu B., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 6. P. 1800054.
26. Zhou Y., Alizadeh A., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2021. V. 15. № 1. P. 2000043.
27. Anantawaraskul S., Bongsontia W., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2011. V. 5. № 11–12. P. 549.
28. Hornchaiya Ch., Anantawaraskul S., Soares J.P.B., Mehdiabadi S. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 6. P. 1800522.
29. Alghyamah A.A., Soares J.P.B. // Macromol. Rapid. Commun. 2009. V. 30. № 4–5. P. 384.
30. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 206.
31. Chen K., Mehdiabadi S., Boping L., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2016. V. 10. № 6. P. 551.
32. Touloupidis V., Albrecht A., Soares J.P.B. // Macromol. React. Eng. 2018. V. 12. № 2. P. 1700056.

33. Мануйко Г.В., Бронская В.В., Аминова Г.А., Малышева К.Ш. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2022. Т. 23. № 9. С. 28.
34. Active Sites of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by G. Zaikov, Yu. Monakov, N. Sigaeva, V. Urazbaev. Leiden: Brill, 2005.
35. Neodymium Based Ziegler Catalysts. Fundamental Chemistry / Ed. by O. Nuyken. Heidelberg: Spinger, 2006.
36. Saldívar-Guerra E. // Macromol. React. Eng. 2020. V. 14. № 4. P. 2000010.
37. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. Формирование молекулярно-массового распределения при полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем. Уфа: Изд-во Уфимской гос. академии экономики и сервиса, 2012.
38. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
39. Янборисов В.М., Янборисов Э.В., Спивак С.И. // Матем. моделирование. 2010. Т. 22. № 3. С. 15.
40. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В. // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. № 4. С. 3.
41. Мингалеев В.З. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 54.