

УДК 66.011;27.43.51

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТИЛАЛЮМОКСАНОМ

© 2015 г. Г. В. Мануйко, Г. А. Аминова, Г. С. Дьяконов, И. Г. Ахметов, В. В. Бронская

Казанский национальный исследовательский технологический университет

galiya_vm@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2014 г.

Для процесса полимеризации бутадиена в гексане на каталитической системе неодаканоат неодима/диизобутилалюминийгидрид/гексахлор-*n*-ксилол, модифицированной метилалюмоксаном (МАО), построены функции распределения центров полимеризации по кинетической активности. Установлено, что каталитическая система неоднородна, содержит не менее четырех типов центров полимеризации и продуктивность каталитической системы зависит от отношений МАО/Nd и Cl/Nd.

Ключевые слова: полимеризация, метилалюмоксан, математическое моделирование, молекулярно-массовое распределение.

DOI: 10.7868/S0040357115030082

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов полимеризации бутадиена под действием новых модифицированных каталитических систем на основе неодима остается актуальной задачей, так как существующие технологии производства полибутадиена не в полной мере обеспечивают получение каучука с требуемыми характеристиками. Модификация каталитических систем, используемых при полимеризации, позволяет управлять параметрами синтезируемых каучуков, в том числе в рамках существующего технологического оформления производства. Неодимовые каталитические системы типа Циглера–Натта формируют полимеры, молекулярно-массовые распределения (ММР) которых не описываются существующими модельными функциями, что связано с кинетической неоднородностью этих катализаторов. Под кинетической неоднородностью каталитической системы понимают сосуществование различных типов активных центров (АЦ), формирующих фракции полимера с разными молекулярными характеристиками. В этом случае ММР конечного полимера является суперпозицией ММР, произведенных набором отдельных типов АЦ. При моделировании процесса синтеза полимеров на полицентровых катализаторах важны характеристики различных типов АЦ.

Для производства неодимовых полибутадиенов обычно используют тройные каталитические системы на основе карбоксилатов неодима в сочетании с алкилом алюминия и галогенирующим агентом. Такие системы позволяют регулировать

молекулярно-массовые параметры синтезируемого полимера в широких диапазонах. Модификация рассматриваемой каталитической системы метилалюмоксаном (МАО) позволяет повысить активность катализатора при заданном уровне молекулярных масс получаемого полимера [1, 2]. Другим фактором, влияющим на активность трехкомпонентных каталитических систем, является концентрация галогенирующего агента в катализаторе [1, 2]. Поэтому проводятся исследования по подбору соотношений МАО/Nd и Cl/Nd, обеспечивающих высокую скорость и селективность процесса полимеризации бутадиена.

В данной работе рассматривается процесс ионно-координационной полимеризации бутадиена в гексане в присутствии каталитической системы неодаканоат неодима (НН)/диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ)/гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), модифицированной метилалюмоксаном, изучается кинетическая неоднородность каталитической системы при соотношениях Cl/Nd = 1.4–2.4, МАО/Nd = 2.5–50 (мол.) и малых конверсиях бутадиена с целью решения задачи контролируемого управления молекулярными и пласто-эластическими характеристиками синтезируемого 1,4-*цис* полибутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выход полибутадиена определялся гравиметрически, молекулярные массы (ММ) и ММР определялись методом гельпроникающей хроматографии. Коэффициент полидисперсности об-

разцов полимера, синтезированных при температуре 50°C и указанных соотношениях Cl/Nd и MAO/Nd, изменялся в пределах от 2 до 6, что связывают в первую очередь с присутствием в реакционной системе нескольких типов АЦ с разной реакционной способностью (начальная концентрация бутадиена в гексане $M_0 = 1.4$ моль/л, концентрация катализатора $I_{00} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на Nd), ДИБАГ/Nd = 20 (мол.)) [2]. О существовании кинетически неоднородных АЦ свидетельствуют также экспериментальные ММР полибутадиена [2].

Кинетическую неоднородность каталитической системы изучают путем решения обратной задачи формирования ММР [3, 4]. Разложение ММР полимера, синтезированного на полицентровом катализаторе, на составляющие распределения Флори является первым шагом при моделировании процесса полимеризации и позволяет определить долю полимера, произведенного каждым типом АЦ. Распределение Флори является однопараметрическим, поэтому каждый тип АЦ характеризуется значением единственного параметра $v_i = v_{p,i}/(v_{p,i} + v_{t,i})$ и весовой долей ψ_i полимера, синтезированного этим типом АЦ (здесь $v_{p,i}$, $v_{t,i}$ – скорости роста и передачи (обрыва) цепей на i -м типе АЦ). При разложении ММР на функции Флори предполагается, что процесс полимеризации контролируется химической кинетикой.

В рассматриваемом процессе полимеризации протекают как минимум три элементарные реакции: рост цепи, передачи цепи на мономер и алюминийорганическое соединение (АОС), характеризующиеся константами скоростей k_p , k_{tm} и k_{ta} [2]. Возможны и другие механизмы, ограничивающие растущую цепь (в том числе передача цепи на полимер, которая не изменяет среднечисленной ММ полимера). Наблюдаемое снижение приведенной скорости процесса полимеризации возможно за счет реакции дезактивации или взаимопревращения АЦ [5].

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для рассматриваемой кинетической схемы процесса полимеризации ММР полимера, синтезированного на АЦ одного типа в аппарате смешения при установившемся режиме, описывается распределением Флори $f_w^F(l, v)$ [6]:

$$f_w(l) = f_w^F(l, v) = (1 - v)^2 l v^{l-1}, \quad (1)$$

$$v = v_p / (v_p + v_t) = k_p M / (k_p M + k_{tm} M + k_{ta} A),$$

где $f_w(l)$ – весовая (массовая) функция распределения цепей по степени полимеризации (длине цепи) l ; v – комплекс кинетических параметров процесса полимеризации; M , A – концентрация

мономера и АОС. Формула (1) применима и для периодического режима при малых конверсиях мономера, когда можно пренебречь изменением скоростей элементарных реакций из-за изменения концентраций компонентов полимеризующейся системы [4, 6]. Если в каталитической системе имеется N_c типов АЦ, полное ММР полимера представляет собой суперпозицию распределений Флори, производимых на каждом типе АЦ:

$$f_w(l) = \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i f_w^F(l, v_i) = \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i (1 - v_i)^2 l v_i^{l-1}, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} \psi_i = 1,$$

где ψ_i – весовая доля полимера, произведенного i -м типом АЦ, v_i – параметр, характеризующий i -й тип АЦ. В этом случае процедура разложения ММР на набор функций Флори сводится к минимизации функционала:

$$F[\bar{z}] = \sum_{l=1}^{N_l} \left[f_w(l) - \sum_{i=1}^{N_c} \psi_i f_w^F(l, v_i) \right]^2,$$

$$\bar{z} = \{v_1, v_2, \dots, v_{N_c}, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N_c}\},$$

где N_l – максимальная степень полимеризации (длина) цепей.

При непрерывном (или квазинепрерывном) распределении АЦ в полицентровой каталитической системе ММР синтезируемого полимера задается формулой:

$$f_w(l) = \int_0^1 \psi(v) f_w^F(l, v) dv = \int_0^1 \psi(v) (1 - v)^2 l v^{l-1} dv, \quad (3)$$

$$\int_0^1 \psi(v) dv = 1,$$

где $\psi(v)$ – весовая доля полимера, произведенного АЦ с параметром v .

Если ММР полимера $f_w(l)$ известно, уравнение (3) используется для определения распределения АЦ $\psi(v)$. Уравнение (3) относится к классу линейных интегральных уравнений Фредгольма I рода:

$$f_w(l) = \int_0^1 \psi(v) K(l, v) dv, \quad (4)$$

где $K(l, v) = (1 - v)^2 l v^{l-1}$ – ядро интегрального преобразования, эта функция отражает кинетический механизм процесса полимеризации; $\psi(v)$ – искомая функция распределения АЦ по кинетической активности. Введем переменные $u = \lg l$ и $s = \lg(1 - v)$, из условия нормировки

дифференциальных функций распределения следует [6]:

$$f_w(l)dl = f_w(y)dy \Rightarrow f_w(l) = f_w(y)dy/dl = f_w(y)10^{-y}/\ln 10;$$

$$\psi(v) = -\psi(s) ds/dv = \psi(s)/((1-v)\ln 10) = \psi(s)10^{-s}/\ln 10,$$

поэтому уравнение (4) преобразуется следующим образом:

$$\frac{f_w(y)}{10^y \ln 10} = \int_0^{-\infty} \frac{\psi(s)}{10^s \ln 10} 10^{2s} 10^y (1-10^s)^{10^y-1} \times (-10^s) \ln 10 ds, \quad f_w(y) = \int_{-\infty}^0 \psi(s) K(y,s) ds, \quad (4')$$

$$\text{где } K(y,s) = \ln 10 \times 10^{2(y+s)} (1-10^s)^{(10^y-1)}.$$

Экспериментальная функция распределения $f_{w,\delta}(y)$ обычно определена с некоторой погрешностью δ :

$$\int_c^d [f_{w,\delta}(y) - f_w(y)]^2 dy \leq \delta^2, \quad c = \lg l_n, \quad d = \lg l_k,$$

для $f_{w,\delta}(y)$ и решается интегральное уравнение Фредгольма I рода:

$$f_{w,\delta}(y) = \int_a^b \psi(s) K(y,s) ds, \quad (5)$$

$$y \in [c,d], \quad s \in [a,b] \subset (-\infty, 0].$$

Из физического смысла задачи известно, что $\psi(s)$ – неотрицательная, гладкая функция, проходит через максимум; площадь между кривой $\psi(s)$ и осью абсцисс равна 1. Для построения приближенного решения уравнения (5) рассматривается функционал Тихонова А.Н. [7]:

$$\Phi_\alpha[\psi] = \int_c^d \left[\int_a^b \psi(s) K(y,s) ds - f_{w,\delta}(y) \right]^2 dy + \alpha \int_a^b [\psi^2(s) + (d\psi/ds)^2] ds, \quad (6)$$

где α – числовой параметр регуляризации ($\alpha > 0$). В качестве приближенного решения используется регуляризованное решение $\psi_\alpha(s)$, на котором достигается минимум сглаживающего функционала $\Phi_\alpha[\psi]$.

Из условия минимума функционала $\Phi_\alpha[\psi]$ следует уравнение Эйлера:

$$\int_a^b \psi(t) B(s,t) dt + \alpha[\psi(s) - \psi''(s)] = G(s), \quad (7)$$

$$\text{где } B(s,t) = \int_c^d K(y,s) K(y,t) dy, \quad G(s) = \int_c^d K(y,s) f_{w,\delta}(y) dy,$$

которое позволяет определить $\psi_\alpha(s)$. При выборе параметра регуляризации α используют информацию о значении погрешностей исходных данных. При оптимальном выборе параметра α решение уравнения (7) устойчиво к малым флуктуациям экспериментального ММР полимера. Для построения конечно-разностной аппроксимации уравнения (7) на отрезке $[a, b]$ выбрана сетка $\{s_j\}_{j=1}^{ns}$ с шагом h_s , введены обозначения:

$$\bar{\psi} = \{\psi_j\} = \{\psi(s_j)\}, \quad \bar{g} = \{g_j\} = \left\{ \int_c^d K(y,s_j) f_{w,\delta}(y) dy \right\}, \quad B = \{b_{ij}\} = \left\{ h_s \int_c^d K(y,s_i) K(y,t_j) dy \right\}, \quad i, j = \overline{1, ns}; \quad (8)$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 + 1/h_s^2 & -1/h_s^2 & 0 \dots 0 & 0 \\ -1/h_s^2 & 1 + 2/h_s^2 & -1/h_s^2 & \dots 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 \dots -1/h_s^2 & 1 + 1/h_s^2 \end{pmatrix} - \text{квадратная матрица порядка } ns.$$

Полученная система уравнений

$$B^\alpha \bar{\psi} = B \bar{\psi} + \alpha C \bar{\psi} = \bar{g} \quad (9)$$

решена в среде пакета Mathematica с использованием функции LinearSolve[B^α, g], которая определяет вектор $\bar{\psi}$ как решение матричного уравнения $B^\alpha \bar{\psi} = \bar{g}$. В точке экстремума преобразованной функции Флори $f_w^F(y,s)$ выполняется соотношение:

$$\frac{\partial f_w^F}{\partial y} = (\ln 10)^2 10^{2(y+s)} (1-10^s)^{10^y-1} \times (2 + 10^y \ln(1-10^s)) = 0, \Rightarrow y = \lg 2 - \lg(\ln(1-10^s)^{-1}), \quad (10)$$

так как $s < 0$, следовательно, $0 < 10^s < 1$ и $y \approx \lg 2 - s$. Соотношение (10) позволяет распределение АЦ $\psi(s)$ представлять в виде $\psi_m(y)$ на одном графике с кривой ММР полимера. Если экспериментальные гель-хроматограммы представлены в виде $dW/d(\lg M)$, где $W(M)$ – весовая доля

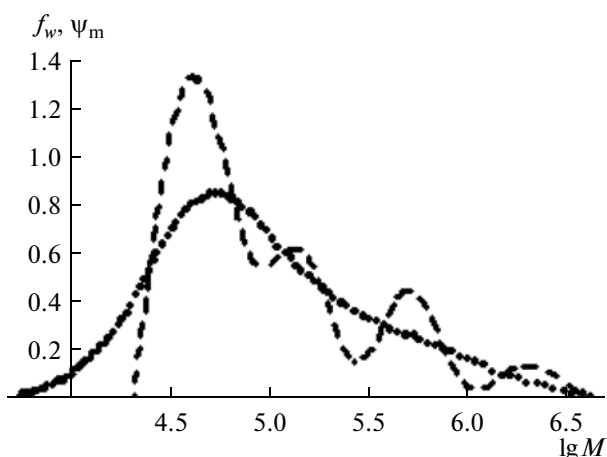


Рис. 1. Экспериментальная функция $f_w(\lg M)$ – точки ($Cl/Nd = 1.4$, $MAO/Nd = 5$, $x = 0.099$), расчетная функция $\psi_m(\lg M)$ – пунктир ($ns = 100$, $\alpha = 2.5 \times 10^{-7}$).

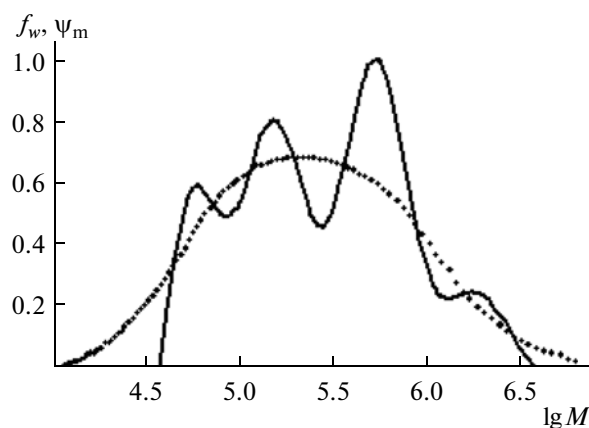


Рис. 2. Экспериментальная функция $f_w(\lg M)$ – точки ($Cl/Nd = 2.4$, $MAO/Nd = 5$, $x = 0.07$), расчетная функция $\psi_m(\lg M)$ – сплошная линия ($ns = 100$, $\alpha = 2.5 \times 10^{-7}$).

цепей полимера с ММ от 0 до M , то в формулах (7)–(10) $y = \lg M$ ($M = m_b l$, здесь m_b – молекулярная масса мономерного звена, в этом случае $c = \lg M_n$, $d = \lg M_k$).

Программа, реализующая метод регуляризации для решения интегрального уравнения Фредгольма I рода путем перехода к системе уравнений, аппроксимирующей уравнение Эйлера для сглаживающего функционала, использована при построении кривых распределения центров полимеризации по кинетической активности для рассматриваемой каталитической системы на основе неодима, модифицированной MAO, при соотношениях $MAO/Nd = 2.5–50$, $Cl/Nd = 1.4–2.4$ (мол.) и малых конверсиях бутадиена ($ns = 100$, $\alpha \leq 5.5 \times 10^{-7}$). Представленные на рис. 1, 2 функции распределения АЦ имеют 4 максимума, соответствующие четырем типам центров полимеризации, возможно различающихся по химической структуре. Если функция $\psi_m(y) \equiv \psi_m(\lg M)$ имеет хорошо разделенные локальные максимумы, то абсциссы локальных максимумов $y_{0,i}$ равны $\lg(2M_{n,i})$, $i = \overline{1, N_c}$, так как для распределения Флори среднечисленная молекулярная масса M_n совпадает с наиболее вероятным значением молекулярной массы. Выделенные типы АЦ производят полимерные цепи со следующими значениями среднечисленных молекулярных масс: I – $M_{n,I} \sim 10^{4.7 - \lg 2}$, II – $M_{n,II} \sim 10^{5.2 - \lg 2}$, III – $M_{n,III} \sim 10^{5.7 - \lg 2}$, IV – $M_{n,IV} \sim 10^{6.3 - \lg 2}$.

Аппроксимация ММР полимера суперпозицией функций Флори, для которых определены параметры $v_i = 1 - 10^{s_{0,i}} = \exp(-2 \times 10^{-s_{0,i}})$, позволя-

ет вычислить доли полимеров, синтезированных на каждом типе АЦ:

$$f_{w,r}(y) = \sum_{i=1}^{N_c} p_i f_w^F(y, s_{0,i}) = \ln 10 \times 10^{2y} \times \sum_{i=1}^{N_c} p_i 10^{2s_{0,i}} (1 - 10^{s_{0,i}})^{10^y - 1}, \quad \sum_{i=1}^{N_c} p_i = 1, \quad (11)$$

где p_i – искомые весовые коэффициенты, определяемые из условия минимума функционала:

$$G[\bar{z}] = \sum_{j=1}^{ns} [f_w(y_j) - f_{w,r}(y_j)]^2, \quad \bar{z} = \{p_1, p_2, \dots, p_{N_c}\}, \quad (12)$$

$$s_{0,i} = \lg(1 - e^{-2 \times 10^{-s_{0,i}}}), \quad i = \overline{1, N_c}.$$

Для поиска минимума функционала использовалась функция $NMinimize[\{G, cons\}, z]$ пакета Mathematica, здесь $cons$ – ограничения вида $p_i - hp < p_i < p_i + hp$. Примененная в данной работе методика определения весовых долей полимера p_i , $i = \overline{1, N_c}$, отличается от изложенной в [4], которая основана на аппроксимации преобразованной функции $\psi(s)$ суперпозицией гауссовских распределений, требующей определения удвоенного числа неизвестных: кроме p_i , еще и дисперсий σ_i , $i = \overline{1, N_c}$.

Расчеты показали, что продуктивности выделенных типов центров полимеризации различаются между собой и меняются при изменении отношения Cl/Nd , а при изменении отношения MAO/Nd доли полимеров, синтезированных на каждом типе АЦ, меняются не столь значительно (таблица).

Идентификация четырех типов АЦ при малых конверсиях мономера свидетельствует об изна-

Доли полибутадиена, синтезированного на выделенных типах АЦ каталитической системы НН/ДИ-БАГ/ГХПК/МАО, условия полимеризации: $T = 50^\circ\text{C}$, $M_0 = 1.4$ моль/л, $I_{00} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л, ДИБАГ/Nd = 20 (мол.)

Cl/Nd (мол.)	МАО/Nd (мол.)	x	p_1	p_2	p_3	p_4
1.4	2.5	0.085	0.447	0.329	0.156	0.068
	5	0.099	0.460	0.360	0.151	0.029
	50	0.134	0.492	0.369	0.134	0.005
2.4	5	0.07	0.110	0.371	0.407	0.112

чальной неоднородности рассматриваемой неодимовой каталитической системы, модифицированной МАО, что наблюдалось при полимеризации диенов и на других лантанидсодержащих каталитических системах [3, 4].

Из рис. 1, 2 и таблицы следует, что при увеличении отношения Cl/Nd от 1.4 до 2.4 в рассматриваемой каталитической системе набор выделенных типов АЦ не изменяется, но увеличивается доля АЦ, производящих полимерные фракции с большими среднечисленными молекулярными массами.

Из рис. 3 и таблицы следует, что при увеличении отношения МАО/Nd от 2.5 до 50 в рассматриваемой каталитической системе набор выделенных типов АЦ не изменяется, но увеличивается продуктивность АЦ, производящих полимерные фракции с меньшими среднечисленными ММ.

На рисунке 4 показаны зависимости от конверсии мономера $x = (M_0 - M)/M_0$ концентрации цепей N_{ch} , отнесенной к начальной концентрации катализатора I_{00} (в пересчете на Nd), при рас-

считываемых значениях МАО/Nd и Cl/Nd. На рисунке 4 точки – расчет по формуле

$$N_{ch,j} = M_0 x_j m_b / M_{n,j}, \quad j = 1, \dots, n_e,$$

где x_j , $M_{n,j}$ – значения конверсии мономера и среднечисленной молекулярной массы полимера в j -м опыте, n_e – число опытов. Линии – аппроксимация полученных точек из условия минимума суммы квадратов отклонений для $x_j \leq 0.2$ и $x_j > 0.2$. Если считать, что отсекаемые на оси ординат отрезки характеризуют суммарную долю АЦ в начале процесса полимеризации, то из графиков зависимости $N_{ch}(x)$ видно, что при Cl/Nd = 1.4 доля АЦ относительно введенного неодима увеличивается примерно в два раза при изменении мольного отношения МАО/Nd от 2.5 до 5. При этом скорость образования новых цепей, отнесенная к скорости полимеризации, $dN_{ch}/dx = (dN_{ch}/dt)/(dx/dt)$ практически не меняется в выделенных интервалах изменения x , что так же, как и рис. 3, свидетельствует о малом изменении распределения активности центров полимеризации при изменении МАО/Nd

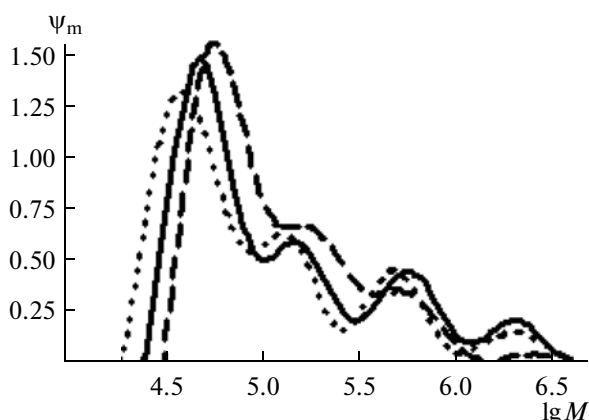


Рис. 3. Функции $\psi_m(\lg M)$ для трех соотношений МАО/Nd при Cl/Nd = 1.4 и малых x : сплошная линия – МАО/Nd = 2.5, $x = 0.085$; точки – МАО/Nd = 5, $x = 0.099$; пунктир – МАО/Nd = 50, $x = 0.134$ (расчет по формулам (8)–(10); условия полимеризации в таблице).

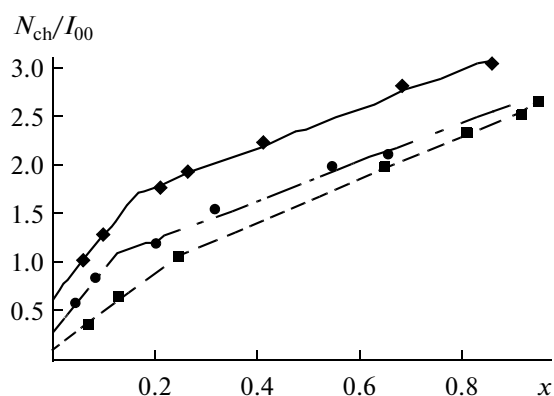


Рис. 4. Зависимость от конверсии x концентрации цепей N_{ch} , отнесенной к концентрации катализатора I_{00} : штрих-пунктир – МАО/Nd = 2.5, Cl/Nd = 1.4; сплошная линия – МАО/Nd = 5, Cl/Nd = 1.4; пунктир – МАО/Nd = 5, Cl/Nd = 2.4 (условия полимеризации в таблице).

от 2.5 до 5. Из экспериментальных данных по конверсии мономера следует, что приведенная скорость полимеризации $w_p = dM/(Mdt)$ при $MAO/Nd = 5$ в начале процесса полимеризации составляет $w_{p,5}^{(1,4)} = 0.12 \text{ мин}^{-1}$, а при $MAO/Nd = 2.5$ $w_{p,2.5}^{(1,4)} = 0.09 \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, рост w_p с увеличением MAO/Nd от 2.5 до 5 связан преимущественно с увеличением первоначальной суммарной доли АЦ относительно введенного Nd .

С увеличением Cl/Nd от 1.4 до 2.4 при $MAO/Nd = 5$ суммарная доля АЦ относительно введенного неодима снижается (рис. 4). При этом скорость образования новых цепей, отнесенная к скорости полимеризации, dN_{ch}/dx при $x \leq 0.2$ также снижается, а при $x > 0.2$ немного увеличивается, что подтверждает более существенное изменение распределения активности центров полимеризации при изменении Cl/Nd от 1.4 до 2.4, как и рис. 1, 2. Увеличение доли полимера, синтезированного на АЦ-III (рис.1,2), наряду с увеличением приведенной скорости полимеризации $w_{p,5}^{(2,4)} = 0.3 \text{ мин}^{-1} > w_{p,5}^{(1,4)}$, свидетельствует о существенном различии скоростей роста цепей на АЦ I и III типов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что активность каталитической системы $NH/ДИБАГ/ГХПК/MAO$ при $MAO/Nd = 5$ (мол.) повышается с увеличением мольного отношения Cl/Nd от 1.4 до 2.4 за счет роста доли активных центров, производящих фракции полимера с большими молекулярными массами (АЦ-III, АЦ-IV), тогда как увеличение MAO/Nd от 2.5 до 5 при $Cl/Nd = 1.4$ повышает активность данной каталитической системы за счет увеличения суммарной доли АЦ относительно введенного неодима.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01308-а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$f_w(l)$ – весовая (массовая) функция распределения цепей по степени полимеризации (длине цепи) l ;
 $f_w^F(l, v)$ – распределение Флори для степени полимеризации l , v – параметр распределения;
 I_{00} – концентрация катализатора в шихте, моль/л;
 k_p, k_{tm}, k_{ta} – константы скоростей роста, передачи цепи на мономер и АОС, л/(моль мин);
 $K(l, v)$ – ядро интегрального преобразования;
 A – концентрация АОС, моль/л;
 M_0, M – начальная и текущая концентрация бутадиена в шихте, моль/л;

$M_{n,i}$ – среднечисленная молекулярная масса полимера, произведенного на АЦ i -го типа, г/моль;
 m_b – молекулярная масса мономерного звена (бутадиена), г/моль;

N_c – число типов АЦ в системе;

N_{ch} – концентрация цепей полимера в системе, моль/л;

N_l – максимальная степень полимеризации (длина) цепей;

p_i – весовая доля полимера, произведенного на АЦ i -го типа;

$s = \lg(1 - v)$ – преобразованная переменная;

$v_{p,i}, v_{t,i}$ – скорости роста и передачи цепи на i -м типе активного центра;

$W(M)$ – весовая доля полимерных цепей с молекулярной массой от 0 до M ;

$w_p = dM/(Mdt)$ – приведенная скорость полимеризации, мин⁻¹;

$x = (M_0 - M)/M_0$ – значение конверсии мономера;

$y = \lg M$ – преобразованная переменная;

α – числовой параметр регуляризации;

v – комплекс кинетических параметров процесса полимеризации;

$\Phi_\alpha[\psi]$ – сглаживающий функционал Тихонова А.Н.;

$\psi(v)$ – функция распределения АЦ по кинетической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
2. Ахметов И.Г. Синтез диеновых каучуков с использованием модифицированных каталитических систем на основе соединений неодима и лития. Дис. ... докт. хим. наук. Казань: КНИТУ, 2013.
3. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. О распределении по активности ионно-координационных каталитических систем при полимеризации диенов // Доклады АН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
4. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004.
5. Мануйко Г.В., Салахов И.И., Аминова Г.А., Ахметов И.Г., Дьяконов Г.С., Бронская В.В., Демидова Э.В. Математическое моделирование процесса полимеризации 1,3-бутадиена на неодимсодержащем катализаторе с учетом полицентровости и передачи цепи на полимер в реакторе периодического действия // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 2. С. 151.
6. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
7. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.