

УДК 541.64:517.9

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.3.7

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛИЦЕНТРОВОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА

© Э. Р. Гиззатова<sup>1</sup>, Г. К. Хисаметдинова<sup>1\*</sup>, С. Л. Подвальный<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет  
Россия, Воронежская область, 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84.

\*Email: Gulli\_rgk@mail.ru

*В статье рассматриваются вопросы моделирования процессов полицентровой полимеризации диеновых каучуков на ионно-координационных катализаторах. Применением кинетического подхода к моделированию выстраиваются математические модели полицентрового механизма для реакторов периодического и непрерывного действий. При этом для реакторов периодического действия полицентровость может проявляться как возможность одновременного действия нескольких типов активных центров в смеси, различающихся друг от друга кинетическими параметрами и молекулярными характеристиками, в том числе константами скоростей элементарных стадий. Для реакторов непрерывного действия построена математическая модель для каскада реакторов с полицентровым механизмом полимеризации, учитывающая, помимо кинетического модуля, гидродинамический и энергетический модули. Приводимые результаты вычислительных экспериментов показывают достоверность использования полицентровых моделей для описания исследуемых процессов.*

**Ключевые слова:** ионно-координационная полимеризация, кинетика, молекулярно-массовое распределение, обратная кинетическая задача, полибутадиен.

### Введение

Разработки новых способов получения высокомолекулярных полимеров свидетельствуют о неослабевающем интересе в вопросе модернизации производства синтетических каучуков. Акцентируются работы [4–6], связанные с получением полимеров с узким ММР и преимущественным содержанием цис-звеньев. Однако используемые в промышленном производстве диеновых полимеров каталитические системы отличаются полицентровостью, что необходимо учитывать как в экспериментальной, так и в модельной части при их исследовании. Экспериментальные работы [7–10] по своей сути лишь упоминают о возможности появления нескольких типов активных центров, поскольку аппаратно-получаемые молекулярные характеристики носят аддитивный характер, тогда как кинетический модуль [11–17], заложенный в описание процесса полимеризации, дает возможность не только использовать множественность одновременно действующих активных центров, но и определять значения их кинетических параметров. С этой целью внедрение математических и программных средств при моделировании систем, отличающихся сложностью структуры и инвариантностью строения [13–15], наиболее эффективно при поиске оптимальных условий функционирования систем. Именно учет полицентровости каталитических систем на основе неодима, ванадия и титана позволяет описывать многомодальность ММР, расхождение коэффициента полидисперсности в диапазоне от 2 до 10, увеличение значения среднемассовой молекулярной массы получаемого полимерного продукта [9; 11–12]. При этом вид получаемого ММР можно рассматривать как, например, суперпозицию одноцентровых распределений молекулярных масс типа Флори в отдельных диапазонах формирования молекулярных фракций. При этом многовариантность моделирования процессов полицентровой полимеризации исходит из того, что, к примеру, реакторы вытеснения зачастую не используются при непрерывном процессе полимеризации (из-за сложности поддержки определенных температурных профилей и т.д.) [16–17], также реакторы вытеснения могут не соответствовать каскаду реакторов перемешивания по таким параметрам, как конверсия мономера на выходе, среднемассовая и среднечисленная ММ, коэффициент полидисперсности.

На основании вышеизложенного, можно заключить, что лишь комплексный подход к исследованию процессов полимеризации, а именно сочетание натурального эксперимента и его многократных вычислительных аналогов, ведет к получению адекватных результатов и возможности прогнозирования показателей качества конечного полимерного продукта.

**Кинетическое моделирование и методика  
решения обратных кинетических задач  
Реактор периодического действия**

В процессе изложения материала данной работы моделирование и вычислительный эксперимент проводились для ряда полимеризационных процессов со схожей кинетической схемой, включающей следующие основные элементарные стадии: иницирование, рост цепи, передачу на мономер, передачу на алюминийорганическое соединение (АОС) и случайный обрыв цепи с учетом полицентровости ( $j$ -номер типа АЦ, ведущего процесс полимеризации, в предположении существования всего  $n$ -типов АЦ):



Поскольку эффект учета стадии случайного обрыва при описании средних ММ, ММР незначителен, то сделанное допущение не влияет на методику изложения, а лишь вносит поправки в расчет характеристик полимера.

С учетом законов химической кинетики выстраивается математический аналог процесса [17–18]:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M \cdot \sum_{j=1}^n (k_p^j + k_M^j) C_a^j \\ \frac{dA}{dt} &= -A \cdot \sum_{j=1}^n k_A^j C_a^j \\ \frac{dR_1^j}{dt} &= -k_p^j M R_1^j + (k_M^j M + k_A^j A) \sum_{i=2}^{\infty} R_i^j, \quad j = \overline{1, n} \\ \frac{dR_i^j}{dt} &= k_p^j M (R_{i-1}^j - R_i^j) - (k_M^j M + k_A^j A) R_i^j, \quad i = 2, 3, \dots \\ \frac{dP_1^j}{dt} &= (k_M^j M + k_A^j A) R_1^j \\ \frac{dP_i^j}{dt} &= (k_M^j M + k_A^j A) R_i^j \end{aligned} \quad (2)$$

Начальные данные для системы:

$$\begin{aligned} M(0) &= M^{(0)}, A(0) = A^{(0)}, R_1^j(0) = C_a^j(0) \\ P_1(0) &= 0, R_i^j(0) = P_i(0) = 0, j = \overline{1, n}, i \geq 2 \end{aligned} \quad (3)$$

В приводимой системе (2)–(3) приняты следующие обозначения:  $R_i^j$  – активная полимерная цепь с  $i$  звеньями, образованная на  $j$ -ом типе активных центров;  $P_i$  – неактивная полимерная цепь с  $i$  звеньями.

По системе (2)–(3) видно, что активные центры интегративно влияют на изменение концентраций (конверсии) мономера и АОС и дифференциативно на формирование только «своих» полимерных цепей.

Формулировка обратной кинетической задачи может иметь вид: определить значения кинетических констант скоростей элементарных стадий по каждому типу АЦ в зависимости от полученных экспериментальных данных по средним ММ и ММР.

Отметим, что одна из главных проблем, возникающих в задачах восстановления значений кинетических констант для процессов полимеризации, связана с несоответствием числа искомым параметров и количеством используемых в нахождении кривых. Эта задача является теоретически фундаментальной при математическом моделировании химических процессов не только в полимеризации, но и других реакциях [17; 22]. С математической точки зрения это класс некорректно поставленных задач [12; 23], поскольку для адекватного восстановления параметров имеющихся данных крайне недостаточно или они носят аддитивный характер, как в случае процессов полимеризации [17–18]:

$$\begin{aligned} \overline{M_N}(t) &= \sum_{j=1}^n \frac{W_M^j + W_A^j}{W_M + W_A} \cdot M_N^j(t) \\ \overline{M_W}(t) &= \sum_{j=1}^n \frac{W_p^j}{W_p} \cdot M_W^j(t) \end{aligned} \quad (4)$$

Во-первых, необходимым критерием при решении обратной кинетической задачи являлось совпадение по конверсии и средним ММ:

$$\delta_U^j = \sum_{t=t_0}^{t_{end}} (U^{j,exp}(t) - U^{j,calc}(t))^2. \quad (5)$$

Использование критерия (5) позволило зафиксировать значение кинетической активности каждого типа активных центров и в дальнейшем варьировать значения константы скорости роста цепи и концентрации активных центров в пределах найденного  $\alpha^j$ .

Во-вторых, оптимизация критерия по  $M_N^j(t)$  и  $M_W^j(t)$

$$\delta_{M_N} = \sum_{t=t_0}^{t_{end}} (M_N^{j,exp}(t) - M_N^{j,calc}(t))^2$$

$$\delta_{M_W} = \sum_{t=t_0}^{t_{end}} (M_W^{j,exp}(t) - M_W^{j,calc}(t))^2 \quad (6)$$

позволила найти оптимальный набор  $k_p^j, k_M^j, k_A^j$  для каждого типа активных центров и определить доверительные интервалы для найденных параметров.

В-третьих, с полученными значениями оптимальных наборов констант скоростей элементарных стадий процесса можно рассчитать среднемассовые ММ и ММР [18].

В дальнейшем на основании средних ММ рассчитывают и другие параметры распределений.

$$\chi = \frac{\overline{M_W}}{\overline{M_N}}$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{\overline{M_W}}{\overline{M_N}} - 1}$$

$$g = \sqrt{\frac{\overline{M_Z}}{\overline{M_W}} - 1} \quad (7)$$

Отметим, что для катализаторов Циглера-Натта коэффициент полидисперсности  $\chi$ , характеризующий ширину массового распределения, увеличивается и уширяет ММР в сторону высокомолекулярных фракций полимера. Сам параметр полидисперсности анализирует ряд физико-механических и физико-химических свойств полимерных материалов. В ряде экспериментов показано, что содержание значительного числа полимера с короткой длиной ведет к снижению такого свойства как прочность получаемого продукта и увеличивает его текучесть, а преобладание высокомолекулярных фракций, наоборот, увеличивает прочность и усиливает коэффициент жесткости, но тем самым влечет падение эластичности [9].

Следовательно, можно отметить, что кинетическое моделирование в целом подходит для описания большинства каталитических процессов, поскольку оно дает возможность получать параметры, характеризующие как количественную, так и качественную сторону исследуемых процессов.

### Реактор непрерывного действия

В отличие от процессов периодического действия, при описании непрерывных процессов нужно использовать гидродинамические модули с учетом времени пребывания частиц в смеси. Тогда в рассмотрение вводится еще одна характеристика: среднее время пребывания в реакторе  $\Theta = V / G$ , где  $V$  – объем реактора,  $G$  – объемная нагрузка (расход).

Переход от кинетического модуля к гидродинамическому модулю для реакторов идеального перемешивания происходит следующим образом [16–17]:

$$\Theta \frac{d\overline{X}^{(k)}}{dt} = \overline{X}^{(k-1)} - \overline{X}^{(k)} + \Theta \overline{R}_x^{(k)}. \quad (8)$$

Здесь  $\overline{R}_x^{(k)}$  – кинетический модуль;  $k$  – номер реактора в каскаде;  $\overline{X}^{(k-1)}$  – вектор характеристических параметров, описывающий состояние на выходе из предыдущего реактора каскада и на входе в текущий;  $\overline{X}^{(k)}$  – вектор этих же параметров для описания состояния на выходе из текущего реактора.

Если принять во внимание, что кинетический модуль включает стадии иницирования, роста цепи и случайного обрыва цепи, то, применяя (8), можно получить математическое описание непрерывного процесса для  $k$ -го реактора каскада, которое для приведения к конечному числу уравнений использует метод моментов [17]:

$$\begin{aligned}
\ominus \frac{dR_1^{j,(k)}}{dt} &= R_1^{j,(k-1)} - R_1^{j,(k)} + \Theta k_i^j M - \Theta (k_i^j + k_p^j M) R_1^{j,(k)} \\
\ominus \frac{dM^{(k)}}{dt} &= M^{(k-1)} - M^{(k)} - \Theta k_i^j M^{(k)} - \Theta k_p^j M^{(k)} m_0 + \Theta (k_i^j - k_p^j M^{(k)}) R_1^{j,(k)} \\
\ominus \frac{d\mu_0^{j,(k)}}{dt} &= \mu_0^{j,(k-1)} - \mu_0^{j,(k)} + \Theta k_p^j M^{(k)} R_1^{j,(k)} - \Theta k_i^j \mu_0^{j,(k)} \\
\ominus \frac{d\mu_1^{j,(k)}}{dt} &= \mu_1^{j,(k-1)} - \mu_1^{j,(k)} + \Theta k_p^j M^{(k)} (2R_1^{j,(k)} + \mu_0^{j,(k)}) - \Theta k_i^j \mu_1^{j,(k)} \\
\ominus \frac{d\mu_2^{j,(k)}}{dt} &= \mu_2^{j,(k-1)} - \mu_2^{j,(k)} + \Theta k_p^j M^{(k)} (4R_1^{j,(k)} + 2\mu_1^{j,(k)} + \mu_0^{j,(k)}) - \Theta k_i^j \mu_2^{j,(k)} \\
\ominus \frac{d\mu_3^{j,(k)}}{dt} &= \mu_3^{j,(k-1)} - \mu_3^{j,(k)} + \Theta k_p^j M^{(k)} (6R_1^{j,(k)} + 3\mu_2^{j,(k)} + 3\mu_1^{j,(k)} + \mu_0^{j,(k)}) - \Theta k_i^j \mu_3^{j,(k)} \\
\ominus \frac{d\lambda_0^{(k)}}{dt} &= \lambda_0^{(k-1)} - \lambda_0^{(k)} + \Theta k_i^j \mu_0^{(k)} \\
\ominus \frac{d\lambda_1^{(k)}}{dt} &= \lambda_1^{(k-1)} - \lambda_1^{(k)} + \Theta k_i^j \mu_1^{(k)} \\
\ominus \frac{d\lambda_2^{(k)}}{dt} &= \lambda_2^{(k-1)} - \lambda_2^{(k)} + \Theta k_i^j \mu_2^{(k)} \\
\ominus \frac{d\lambda_3^{(k)}}{dt} &= \lambda_3^{(k-1)} - \lambda_3^{(k)} + \Theta k_i^j \mu_3^{(k)}
\end{aligned} \tag{9}$$

Однако надо заметить, что гидродинамический модуль не учитывает влияние температурного режима, хотя именно он дает как количественную, так и качественную сторону процесса полимеризации. Поэтому в модель дописывают дополнительный модуль – энергетический, характеризующий воздействие температуры на протекание процесса. Он отражается в том, что константы скоростей элементарных стадий записывают через уравнения Аррениуса [12; 16], которые показывают обобщенную зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$\begin{aligned}
k_i &= k_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i / RT) \\
k_p &= k_p(T) = k_{p0} \exp(-E_p / RT) \\
k_t &= k_t(T) = k_{t0} \exp(-E_t / RT)
\end{aligned} \tag{10}$$

Считается, что константы  $E_i, E_p, E_t$  определяют «степень зависимости» константы скорости элементарной стадии от температуры.

Тогда общий вид уравнения теплового баланса для  $k$ -го реактора каскада имеет вид:

$$\ominus \frac{dT^{(k)}}{dt} = T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta q_R(T) - K_{xt}(T^{(k)} - T_{xt}) \tag{11}$$

Здесь  $T^{(k-1)}$  – температура на входе в реактор,  $T^{(k)}$  – температура в реакторе,  $T_{xt}$  – температура хладагента,  $K_{xt}$  – коэффициент зависимости теплоотвода от разности температур реагирующей смеси и хладагента.

Суммарное тепловыделение для трех основных стадий полимеризации можно расписать следующим образом:

$$\Theta q_R(T) = \frac{\Theta}{C_p} \sum_{j=1}^s (-\Delta H_j) r_j = \frac{\Theta}{C_p} [(-\Delta H_i) r_i + (-\Delta H_p) r_p + (-\Delta H_t) r_t] \tag{12}$$

Здесь  $C_p$  – теплоемкость единицы объема реагирующей смеси;  $\Delta H_i, \Delta H_p, \Delta H_t$  – теплота реакций инициирования, роста и обрыва;  $r_i, r_p, r_t$  – скорость реакций инициирования, роста и обрыва;  $s$  – количество элементарных стадий процесса.

Учитывая зависимость протекания процесса полимеризации от температуры, объединяют уравнения (8) и (10) и получают общую модель реактора непрерывного действия [17]:

$$\begin{aligned}
\ominus \frac{d\bar{X}^{(k)}}{dt} &= \bar{X}^{(k-1)} - \bar{X}^{(k)} + \Theta \bar{R}_x^{(k)}(\bar{X}, T) \\
\ominus \frac{dT^{(k)}}{dt} &= T^{(k-1)} - T^{(k)} + \Theta q_R(\bar{X}, T) - K_{xt}(T^{(k)} - T_{xt})
\end{aligned} \tag{13}$$

Таким образом, использование каскада реакторов заметно влияет на математическую модель, поскольку помимо кинетического модуля возникает необходимость учета гидродинамического и энергетического модулей,

которые заметно усложняют вид модели и требуют в дальнейшем более совершенных систем математического моделирования.

### Результаты вычислительных экспериментов Реактор периодического действия

Вычислительный эксперимент был проведен для решения обратных кинетических задач поиска значений кинетических констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации бутадиена на полимеризационной системе  $NdCl_3 \cdot 3ТБФ \cdot ТГА$  в условиях [12; 17]:  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , начальная концентрация мономера  $C_M^{(0)} = 1.5$  моль/л, начальная концентрация алюминийорганического соединения  $C_A^{(0)} = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л и катализатора  $C_{Nd} = 10^{-3}$  моль/л.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации бутадиена  
на каталитической системе  $NdCl_3 \cdot 3ТБФ \cdot ТГА$

Типы активных центров	I	II	III	IV	$\epsilon, \%$
$C_a \cdot 10^6, \text{ моль/л}$	25	16	8	2	7
$k_p, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	30	90	205	653	7
$k_M \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	92	63	41	29	22
$k_A \cdot 10^2, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	120	80	31	13	46

В предположении существования 4-х типов, для каждого типа АЦ по выбранным значениям конверсии и средним ММ был проведен расчет в 20 модельных расчетов с различными начальными значениями констант. Результаты представлены в *табл. 1* по значениям кинетических констант. Видно, что величина конверсии, определяемая теоретическими расчетами, позволяет с минимальными отклонениями находить значения концентрации активных центров и константу скорости роста цепи. Это может быть связано с тем, что два указанных параметра  $k_p$  и  $C_A$  в произведении есть активность каждого типа АЦ, определяемых из конверсионной зависимости напрямую. Константа скорости передачи цепи на мономер  $k_M$  найдена с погрешностью чуть более допустимой (20%), однако гораздо меньшей, чем для константы скорости передачи на АОС. Объяснить этот эффект можно лишь тем, что обе константы – роста цепи и передачи на мономер – влекут изменение концентрации мономера, к тому же они конъюнктивно связаны друг с другом и входят в базис нелинейных параметрических функций для рассматриваемых процессов [23–24].

Графические зависимости по средним ММ представлены на *рис. 1* и *рис. 2*. По ним видно, что каждый тип активного центра производит свои характерные фракции, поэтому линии по  $M_N$  и  $M_W$  для каждого типа центров отстоят от других. При этом поднятие линии относительно горизонтали зависит от типа активного центра, а точнее от значения константы скорости роста цепи (значения увеличиваются последовательно, поэтому и линии строятся также). Усредненные расчетные линии характеризуют те экспериментальные данные, которые получены натурным путем, и видна хорошая согласованность теории с экспериментом.

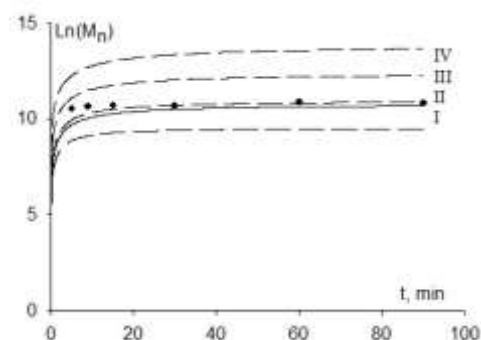


Рис. 1. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений среднечисленных ММ от времени. Кривые I, II, III, IV (пунктир) – ММ фракций полибутадиена, полученных на соответствующих типах активных центров.

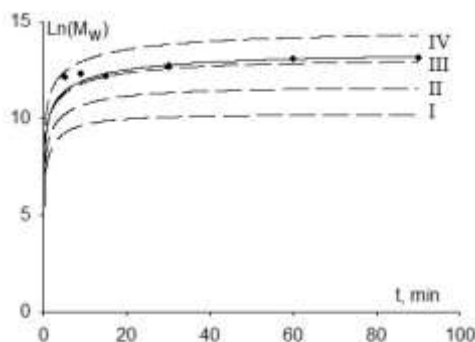


Рис. 2. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений среднемассовых ММ от времени. Кривые I, II, III, IV (пунктир) – ММ фракций полибутадиена, полученных на соответствующих типах активных центров.

Соответствующее ММР показано на *рис. 3*. Прослеживается так называемое «уширение» распределения в сторону высокомолекулярных цепей, которое связано с появлением центров, отвечающих за формирование низкомолекулярной и одновременно высокомолекулярной фракции полимеров, которое и характеризует полицентровость катализатора.

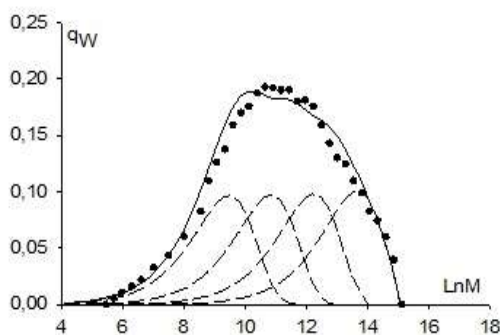


Рис. 3. Соответствие расчетного весового распределения (сплошная линия) и экспериментально получаемого (точки) для каталитической системы  $NdCl_3 \cdot 3TBF-TGA$ ,  $\tau = 60$  мин, конверсия  $U = 14\%$ .

Следует заметить, что для других модифицированных каталитических систем наблюдалось не только расширенное почти одномодальное (как на *рис. 3*) ММР, но и с явными признаками полимодальности ММР.

### Реактор непрерывного действия

В отличие от задач, решаемых для реакторов периодического действия, задачей идентификации непрерывного процесса является поиск параметров и самой структуры каскадов реакторов, способствующих получению заданной ММР на выходе из каскада [16–17].

Предполагая, что задача определения кинетических параметров процесса решена и соответствует в первом приближении параметрам модели периодического действия, основные допущения обратной задачи следующие:

- параметры модели для каждого реактора определены;
- все реакторы идентичны;
- результующая ММР является суперпозицией выходов всех параллельных реакторов.

Вычислительный эксперимент проводился для полимеризации бутадиена на каталитической системе  $NdCl_3 \cdot 3TBF-TGA$ . ММР ПБ характеризуется несколькими максимумами [16–17]. На *рис. 4* приведено ММР на выходе каскада из шести реакторов, время пребывания в каждом реакторе равно 20 мин., а концентрация катализатора равна  $1.181 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Сама структура полученного каскада приведена на *рис. 5*.

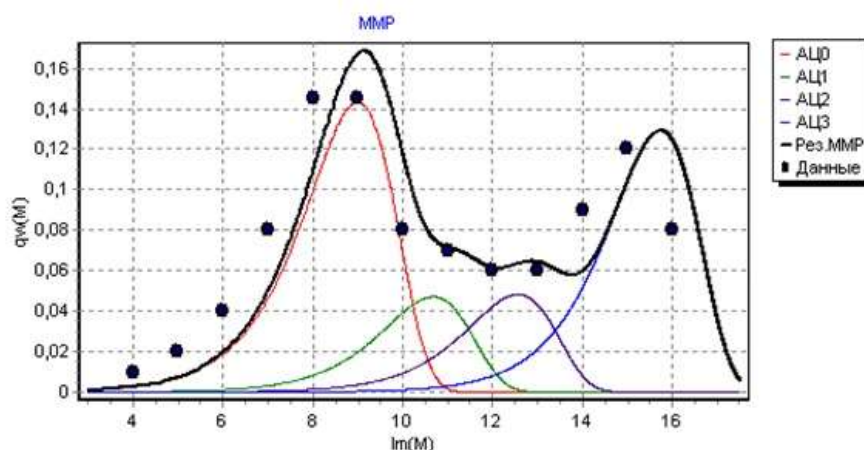


Рис. 4. ММР на выходе каскада реакторов для полимеризации бутадиена на 4-хцентровой каталитической системе  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТЭА}$ .



Рис. 5. Структура каскада реакторов для полимеризации бутадиена на 4-хцентровой каталитической системе  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} \cdot \text{ТЭА}$ .

Для решения задачи изменения параметров ММР, представленной на рис. 4, изменяя структуру каскада реакторов, условия и ограничения могут быть следующими:

- число реакторов в каскаде батареи изменяется от 1 до 10;
- число параллельных каскадов не более 4;
- конверсия бутадиена на выходе каждого каскада равна 60%;
- процесс протекает при постоянной температуре;
- концентрация катализатора может изменяться не более чем в 2 раза от заданной.

Для нахождения оптимальной структуры батареи каскадов реакторов применяется метод диалоговой оптимизации [16]. Искомыми параметрами являются:

- количество параллельных каскадов в батарее;
- количество реакторов в каждом каскаде;
- концентрация катализатора на входе каждого каскада.

Как видно по рис. 5, соблюдение найденной оптимальной структуры каскада дает возможность получить требуемые ММР. Если принять во внимание неоднородное изменение активности активных центров при изменении температуры, то область возможных изменений ММР может быть шире. Заметим, что для ускорения возникающих при этом оптимизационных задач целесообразно рассматривать стационарные состояния, приравнявая к нулю левые части типа уравнений (13).

Следовательно, решение обратных задач для реакторов непрерывного действия связано с поиском оптимальной структуры каскада реакторов, однако, вид получаемых кривых ММР обладает свойством полимодальности, что является признаком полицентровости используемых в полимеризации каталитических систем. Моделирование процессов полицентрового механизма полимеризации повышает адекватность моделей реальному процессу и уровень надежности расчетных данных.

### Заключение

По отношению к большинству полимеризационных процессов, проводимых на каталитических системах Циглера-Натта, применимо исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров аппаратом математического моделирования, основанном на методах решения обратных кинетических задач. Однако наибольший интерес с этой точки зрения представляют ионно-координационные катализаторы, позволяющие получить из сопряженных диенов полимеры с высокостереорегулярной микроструктурой, например 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2- или 3,4-полидиены [7–10]. Подавляющее число этих каталитических систем характеризуются гетерогенностью

и, как следствие, кинетической неоднородностью центров полимеризации. Неоднозначность состава влечет к возможности образования большого количества продуктов взаимодействия их компонентов, имеющих различную кинетическую активность. К тому же есть множество работ [4–10], в которых однозначно демонстрируется влияние состава, способа приготовления катализаторов, а также условия проведения полимеризации на молекулярные характеристики образующихся полимеров [1–10]. Тем не менее, несмотря на хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений, всегда сохраняется неоднозначность выбранного решения, а значит и рассчитанных характеристик активных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Демидова Ю. С., Бойко Л. А., Ярцева Т. А., Лагунова С. А. Способ получения диеновых сополимеров. Пат. RU 2701930. 02.10.2019.
2. Хаттори И., Оно Х. Пат. Способ получения модифицированного диенового каучука, получаемого полимеризацией в растворе, подлежащего смешиванию с диоксидом кремния, и каучуковой композиции, содержащей его. RU 2709516 С2. 18.12.2019.
3. Аверков А. М., Туренко С. В. Способ получения модифицированного диенсодержащего каучука, каучук и резиновая композиция на его основе. Пат. RU 2712620 С1. 30.01.2020.
4. Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дьячкова Е. С. и др. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и резина. 2014. №1. С. 8–11.
5. Махиянов Н. Современные аспекты анализа микроструктуры изопреновых каучуков // Каучук и резина. 2018. Т. 77. №1. С. 42–47.
6. Бравая Н. М., Файнгольд Е. Е., Бадамшина Э. Р., Сангинов Е. А. Успехи в синтезе этилен-пропилен-диеновых эластомеров ионно-координационной полимеризацией на моноцентровых каталитических системах новых поколений // Высокомолекулярные соединения (серия С). 2020. Т. 62. №1. С. 3–19.
7. Монаков Ю. Б., Муллагалиев И. Р., Харитонов Е. Ю. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на каталитической системе  $\text{VOCl}_3$ -диалкилмагний // Высокомолекулярные соединения (серия А). 2002. Т. 44. №2. Р. 119–123.
8. Mullagaliev I. R., Kharitonova E. Y., Urazbaev V. N., Monakov Y. B. Butadiene polymerization with vanadium-titanium-aluminum catalytic systems // Journal of applied polymer science. 2004. Vol. 91. Iss. 1. P. 211–217.
9. Миргалиева И. Р., Муллагалиев И. Р., Гареев А. Р. и др. Закономерности полимеризации бутадиена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  // Вестник Башкирского университета. 2007. Т. 12. №3. С. 26–29.
10. Мингалеев В. З., Ионова И. А., Монаков Ю. Б. и др. Кинетическая неоднородность титанового катализатора при интенсификации перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации бутадиена // Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2008. Т. 50. №12. Р. 351–355.
11. Гарифуллин Р. Н., Спивак С. И., Гарифуллина Р. Н. и др. Алгоритм расчета кинетической неоднородности активных центров ионно-координационных систем // Вестник Башкирского университета. 2004. №4. С. 7–12.
12. Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004.
13. Yanborisov E. V., Spivak S. I., Yanborisov V. M., Monakov Yu. B. Calculation of molecular weight distributions of polymers synthesized on multisite catalytic systems // Doklady Chemistry. 2010. Vol. 432. Iss. 1. P. 148–150.
14. Podval'ny S. L., Ledeneva T. M. Intelligent modeling systems: Design principles // Automation and Remote Control. 2013. Vol. 74(7). P. 1201–1210.
15. Бигаева Л. А., Усманов А. С., Гайсин Ф. Р., Усманов С. М. Обратная задача молекулярно-массового распределения и анализ функций распределения // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21. №2. С. 65–69.
16. Барабанов А. В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации: дис. ... канд. тех. наук. Воронеж: ВГТУ, 2008.
17. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979.
18. Гиззатова Э. Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризации: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа: БГУ, 2015.
19. Мингалеев В. З., Захаров В. П. Исследование начальных стадий полимеризации изопрена на неодимовом катализаторе методами конволюционной кинетики // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. №4. С. 971–974.
20. URL: <http://www.wolfram.com>
21. URL: <http://www.maplesoft.com>
22. Koledina K. F., Gubaydullin I. M., Koledin S. N. Mathematical modeling and computational aspects of multi-criteria optimization of the conditions of a laboratory catalytic reaction // Numerical Analysis and Applications. 2022. Vol. 15. Iss. 2. P. 104–111.
23. Gizatova E. R., Ismagilova A. S., Spivak S. I., Podval'ny S. L. On the method of searching for the basis of nonlinear parametric functions for polymerizations // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol. 12. Iss. 6. P. 1061–1065.
24. Gizatova E. R., Ismagilova A. S., Podvalny S. L. About building a basis surface in inverse kinetic problems for non-break processes of diene polymerization // Journal of Physics: Conference Series, 2021. Vol. 1902(1). 012109.

*Поступила в редакцию 06.06.2024 г.*



DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.3.7

**ON SIMULATION OF THE POLYMERIZATION OF DIENES IN SOLUTIONS  
TAKING INTO ACCOUNT THE POLYCENTERITY OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS**

© E. R. Gizatova<sup>1</sup>, G. K. Khisametdinova<sup>1\*</sup>, S. L. Podvalny<sup>2</sup>

*Ufa University of Science and Technology  
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Voronezh State Technical University  
84 20-letiya Oktyabrya st., 394016 Voronezh, Voronezh Oblast, Russia.*

*\*Email: gulli\_rgk@mail.ru*

The paper deals with the issues of modeling of polycentric polymerization of diene rubbers on ion-coordination catalysts. By applying the kinetic approach to modeling, mathematical models of the polycentric mechanism for batch and continuous reactors are constructed. In this case, for batch reactors, polycentricity can be manifested as a possibility of simultaneous action of several types of active centers in the mixture, differing from each other by kinetic parameters and molecular characteristics, including rate constants of elementary stages. For continuous reactors, a mathematical model for a cascade of reactors with a polycentric mechanism of polymerization is constructed, taking into account, in addition to the kinetic module, the hydrodynamic and energy modules. The present results of computational experiments show the reliability of the use of polycentric models for describing the processes under study.

**Keywords:** ion-coordination polymerization, kinetics, molecular mass phenomena, inverse kinetic problem, polybutadiene.

*Received 06.06.2024.*