

Г. В. Мануйко, Г. А. Аминова, Г. С. Дьяконов,
В. В. Бронская

ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ ОБРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДЯЩИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОЛИЦЕНТРОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ СМЕШЕНИЯ

Ключевые слова: математическое моделирование, молекулярно-массовое распределение полимеров, методы обращения производящих функций, полимеризация на полицентровых катализаторах, взаимопревращения активных центров.

Методы расчета ММР полимеров путем обращения производящих функций по формулам Stehfest и Papoulis адаптированы для ионной полимеризации на каталитической системе с двумя типами активных центров и с учетом передачи цепи на полимер в каскаде реакторов смешения. Рассчитанные ММР сравниваются с решениями, полученными прямым интегрированием материальных балансов полимерных цепей, записанных с использованием приближения длинных цепей.

Keywords: mathematical modeling, molecular mass distribution of polymers, methods of treatment of generating functions for polymerization catalysts, the interconversion of active centers.

Methods MWD polymers by contacting generating functions and formulas Stehfest and Papoulis adapted for ionic polymerization catalyst system with two types of active sites, and with the chain transfer to polymer in a cascade of stirred reactors. The calculated MWD compared with the solutions obtained by direct integration of material balances of the polymer chains, recorded with long-chain approach.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) является одной из основных характеристик качества синтезируемого полимера. Информация о влиянии условий полимеризации и состава катализатора на ММР полимера позволяет выявить кинетическую схему реакции полимеризации, природу активных центров, а также сформулировать подходы для получения полимеров с заданными свойствами.

Большое число каталитических систем формируют полимеры, ММР которых не может быть описано существующими модельными функциями, что обычно является следствием кинетической неоднородности системы. Численное обращение производящих функций – один из методов расчета ММР полимеров. Этот метод использовался для расчета ММР при радикальной полимеризации этилена, стирола, сополимеризации этилена и винилацетата, при модификации полиэтиленов пероксидами [1,2]. Производящие функции имеют долгую историю применения в математическом моделировании процессов полимеризации, они используются для расчета моментов ММР, средних молекулярных масс и других молекулярных характеристик полимеров при моделировании сложных процессов полимеризации, в том числе с разветвлением.

В данной статье методы расчета ММР полимеров путем обращения производящих функций по формулам Stehfest и Papoulis адаптированы для ионной полимеризации в каскаде реакторов смешения на каталитической системе с двумя типами активных центров и с учетом передачи цепи на полимер. Рассматривается непрерывный установившийся процесс ионной полимеризации мономера в растворе, протекающий

в каскаде из N_r одинаковых реакторов идеального смешения объемом V_r . Мономер и инициатор подаются в первый реактор с постоянной объемной скоростью $\dot{V}$, среднее время пребывания частиц раствора в одном реакторе равно $\tau = V_r / \dot{V}$. Концентрация мономера и инициатора во входном потоке равна M_0 и I_0 соответственно. Кинетическая схема полимеризации включает мгновенное иницирование, рост цепи на активных центрах двух типов (АЦ-I, АЦ-II), передачу цепи на мономер, полимер и АОС (алюминийорганическое соединение или другой агент передачи цепи), а также переход АЦ-I в АЦ-II [3]. Система уравнений материального баланса мономера, АОС, АЦ-I и АЦ-II, а также растущих и неактивных цепей для установившегося непрерывного процесса полимеризации в k -м реакторе имеет вид

$$(M_{k-1} - M_k) / \tau - (k_{p1k} R_{1k} + k_{p2k} R_{2k}) M_k = 0, \quad (1)$$

$$(A_{k-1} - A_k) / \tau - (k_{a1k} R_{1k} + k_{a2k} R_{2k}) A_k = 0, \quad (2)$$

$$(R_{1k-1} - R_{1k}) / \tau - k_{12k} R_{1k} = 0, \quad (3)$$

$$(R_{2k-1} - R_{2k}) / \tau + k_{12k} R_{1k} = 0, \quad R_{1k} + R_{2k} = I_0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
& (R_{i,j,k-1}(l) - R_{i,j,k}(l)) / \tau - (ik_{p1,k} + jk_{p2,k})M_k(R_{i,j,k}(l) - \\
& - R_{i,j,k}(l-1)) + k_{tp1,k}lR_{1,k}[R_{i-1,j,k}(l) - R_{i,j,k}(l)] + \\
& + k_{tp2,k}lR_{2,k}[R_{i,j-1,k}(l) - R_{i,j,k}(l)] + \\
& + [k_{tp1,k}(M_0 - M_k) + k_{m1,k}M_k + k_{a1,k}A_k] * \\
& * [(i+1)R_{i+1,j,k}(l) - iR_{i,j,k}(l)] + \\
& + [k_{tp2,k}(M_0 - M_k) + k_{m2,k}M_k + k_{a2,k}A_k] * \\
& * [(j+1)R_{i,j+1,k}(l) - jR_{i,j,k}(l)] + \\
& + (k_{m1,k}M_k + k_{a1,k}A_k)R_{1,k}\delta_{i1}\delta_{j0}\delta_{l1} + \\
& + (k_{m2,k}M_k + k_{a2,k}A_k)R_{2,k}\delta_{i0}\delta_{j1}\delta_{l1} + \\
& + k_{12,k}[(i+1)R_{i+1,j-1,k}(l) - iR_{i,j,k}(l)] + \\
& + [R_{10}\delta_{i1}\delta_{j0} + R_{20}\delta_{i0}\delta_{j1}]\delta_{k1}\delta_{l1} / \tau = 0, \\
& l = 1, 2, \dots, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, \quad k = 1, 2, \dots
\end{aligned} \quad (5)$$

где M_k , A_k , $R_{i,j,k}(l)$ - концентрация мономера, АОС и цепей с i АЦ-I, j АЦ-II, степени полимеризации l ,
 $R_{1,k} = \sum_{i,j=0}^{\infty} i \sum_{l=1}^{\infty} R_{i,j,k}(l)$,
 $R_{2,k} = \sum_{i,j=0}^{\infty} j \sum_{l=1}^{\infty} R_{i,j,k}(l)$ - концентрации АЦ-I и АЦ-II в k -м реакторе; $k_{pi,k}$, $k_{mi,k}$, $k_{ai,k}$, $k_{tpi,k}$ - константы скоростей роста цепи, передачи цепи на мономер, АОС и полимер для АЦ i -го типа, $i=1,2$; $k_{12,k}$ - константа скорости перехода АЦ-I в АЦ-II; $\delta_{i,j}$ - символ Кронекера.

После преобразования системы (1)-(5) получим:

$$\begin{aligned}
x_k &= (x_{k-1} + \varphi_k(\sigma_{1k} + \lambda_k \sigma_{2k})) / (1 + \varphi_k(\sigma_{1k} + \lambda_k \sigma_{2k})), \\
\sigma_{1k} &= \sigma_{1k-1} / (1 + \varphi_k \varsigma_k), \\
\sigma_{2k} &= 1 - \sigma_{1k},
\end{aligned} \quad (6)$$

где $x_k = (M_0 - M_k) / M_0$, $\sigma_{i,k} = R_{i,k} / I_0$,

$$\varphi_k = k_{p1,k} I_0 \tau,$$

$$\lambda_k = k_{p2,k} / k_{p1,k},$$

$$\varsigma_k = k_{12,k} / (k_{p1,k} I_0);$$

$$A_k = A_{k-1} / (1 + \varphi_k(\gamma_{a1,k} \sigma_{1k} + \lambda_k \gamma_{a2,k} \sigma_{2k}) / \theta),$$

$$\theta = A_0 / I_0, \quad \gamma_{ai,k} = \theta k_{ai,k} / k_{pi,k}; \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
& (R_{i,j,k-1}(l) - R_{i,j,k}(l)) / \varphi_k - (i + j \lambda_k) \beta (1 - x_k) * \\
& (R_{i,j,k}(l) - R_{i,j,k}(l-1)) + \gamma_{p1,k} \sigma_{1k} l * \\
& * (R_{i-1,j,k}(l) - R_{i,j,k}(l)) / \beta + \\
& + \lambda_k \gamma_{p2,k} \sigma_{2k} l (R_{i,j-1,k}(l) - R_{i,j,k}(l)) / \beta + \\
& + EE_{1k} [(i+1)R_{i+1,j,k}(l) - iR_{i,j,k}(l)] + \\
& + EE_{2k} [(j+1)R_{i,j+1,k}(l) - jR_{i,j,k}(l)] + \\
& + FF_{1k} \sigma_{1k} I_0 \delta_{i1} \delta_{j0} \delta_{l1} + FF_{2k} \sigma_{2k} I_0 \delta_{i0} \delta_{j1} \delta_{l1} + \\
& + \varsigma_k ((i+1)R_{i+1,j-1,k}(l) - iR_{i,j,k}(l)) + \\
& + (I_0 / \varphi_k) (\sigma_{10} \delta_{i1} \delta_{j0} + \sigma_{20} \delta_{i0} \delta_{j1}) \delta_{k1} \delta_{l1} = 0, \\
& l = \overline{1, N_l}, \quad i = \overline{0, N_i}, \\
& j = \overline{0, N_j}, \quad k = \overline{1, N_r};
\end{aligned} \quad (8)$$

где

$$EE_{1k} = \gamma_{p1,k} x_k + FF_{1k},$$

$$EE_{2k} = \lambda_k \gamma_{p2,k} x_k + FF_{2k},$$

$$FF_{1k} = \gamma_{m1,k} (1 - x_k) + \gamma_{a1,k} A_k / A_0,$$

$$FF_{2k} = \lambda_k (\gamma_{m2,k} (1 - x_k) + \gamma_{a2,k} A_k / A_0),$$

$$\gamma_{mi,k} = \beta k_{mi,k} / k_{pi,k}, \quad \gamma_{pi,k} = \beta k_{tpi,k} / k_{pi,k};$$

N_l, N_i, N_j - максимальные значения степени полимеризации, числа АЦ-I и АЦ-II макромолекул, используемые при расчетах.

Если уравнения (8) записаны в приближении длинных цепей и правильно выбраны граничные условия, пакет символьных вычислений Mathematica позволяет решить систему (6)-(8) непосредственно и построить распределения макромолекул по числу АЦ и степени полимеризации на выходе из k -го реактора каскада для двухцентрового катализатора при изменении его активности, наличии передачи цепи на полимер и при произвольном распределении температур по реакторам каскада [3].

В рассматриваемом методе производящие функции определяются для дискретных ММР, чтобы их переменная преобразования s была вещественной. Введем производящие функции для распределений цепей полимера $f_{i,j,k}^{(n)}(l) = l^n R_{i,j,k}(l)$:

$$\begin{aligned}
F_{i,j,k}^{(n)}(s) &= \sum_{l=1}^{N_l} s^l f_{i,j,k}^{(n)}(l) = \sum_{l=1}^{N_l} s^l l^n R_{i,j,k}(l), \\
s &\in [0,1], \quad n = 0, 1, 2
\end{aligned} \quad (9)$$

Умножая уравнения (8) на $s^l l^n$ и суммируя по l от 1 до N_l , получили систему конечного числа уравнений относительно производящих функций:

$$\begin{aligned}
& ((F_{i,j,k-1}^{(n)}(s) - F_{i,j,k}^{(n)}(s)) / \varphi_k - \\
& (i + \lambda_k j) \beta (1 - x_k) (F_{i,j,k}^{(n)}(s) - \\
& - \sum_{m=0}^n C_n^m F_{i,j,k}^{(n-m)}(s)) + \gamma_{p1,k} \sigma_{1k} (F_{i-1,j,k}^{(n+1)}(s) - \\
& - F_{i,j,k}^{(n+1)}(s)) / \beta + \\
& + \lambda_k \gamma_{p2,k} \sigma_{2k} (F_{i,j-1,k}^{(n+1)}(s) - F_{i,j,k}^{(n+1)}(s)) / \beta + \\
& + EE_{1k} ((i+1)F_{i+1,j,k}^{(n)}(s) - iF_{i,j,k}^{(n)}(s)) + \\
& + EE_{2k} ((j+1)F_{i,j+1,k}^{(n)}(s) - \\
& - jF_{i,j,k}^{(n)}(s)) + FF_{1k} \times \\
& \times I_0 \sigma_{1k} \delta_{i1} \delta_{j0} s + FF_{2k} I_0 \sigma_{2k} \delta_{i0} \delta_{j1} s + \\
& + \varsigma_k ((i+1)F_{i+1,j-1,k}^{(n)}(s) - iF_{i,j,k}^{(n)}(s)) + \\
& + I_0 s (\sigma_{10} \delta_{i1} \delta_{j0} + \sigma_{20} \delta_{i0} \delta_{j1}) \delta_{k1} / \varphi_k = 0, \\
& n = 0, 1, 2, \quad i = \overline{0, N_i}, \quad j = \overline{0, N_j}, \quad k = \overline{1, N_r}
\end{aligned} \quad (10)$$

здесь $C_n^m = n! / (m!(n-m)!)$ при $0 \leq m \leq n$ и равно 0 при $0 \leq n < m$. Для замыкания системы уравнений (10) предложена формула:

$$F_{i,j,k}^{(3)}(s) = 2(F_{i,j,k}^{(2)}(s))^2 / F_{i,j,k}^{(1)}(s). \quad (11)$$

В результате численного решения системы уравнений (6),(7),(10),(11) для дискретного набора значений переменной преобразования s_m , задаваемых формулой обращения, определяется

дискретный набор значений производящих функций $F_{i,j,k}^{(n)}(s_m)$. Искомые функции распределения $f_{i,j,k}^{(n)}(l)$ аппроксимируются конечной линейной комбинацией значений соответствующего преобразования $F_{i,j,k}^{(n)}(s_m)$ согласно формуле обращения.

При использовании формулы обращения Stehfest [1,2] значения функций распределения цепей полимера для выбранных степеней полимеризации $l \in [1, N_l]$ вычисляются следующим образом:

$$f_{i,j,k}^{(n)}(l) = (\ln 2 / l) \sum_{m=1}^{N_s} K_m F_{i,j,k}^{(n)}(s_m), \quad s_m = e^{m \ln 2 / l}, \quad (12)$$

$$i = \overline{0, N_i}, \quad j = \overline{0, N_j}, \quad n = \overline{0, 1, 2}, \quad k = \overline{1, N_r},$$

где

$$K_m = (-1)^{m+N_s/2} \sum_{k=(m+1)/2}^{\min(m, N_s/2)} \frac{k^{N_s/2} (2k)!}{(N_s/2 - k)! k! (k-1)! (m-k)! (2k-m)!}$$

Функции распределения цепей полимера по формулам Papoulis вычисляются следующим образом [2]:

$$f_{i,j,k}^{(n)}(l) = \sum_{m=0}^{N_s} d_{i,j,k,m}^{(n)} p_{2m}(1/2), \quad l \in [1, N_l], \quad (13)$$

где $p_{2m}(z)$, $m=0, \dots, N_s$, - многочлены Лежандра степени $2m$, вычисленные при $z=1/2$. Коэффициенты $d_{i,j,k,m}^{(n)}$ разложения (13) являются решением системы

$$\text{уравнений} \quad A \vec{d} = \vec{b}, \quad (14)$$

где $\vec{d} = \{d_{i,j,k,0}^{(n)}, \dots, d_{i,j,k,N_s}^{(n)}\}$ - вектор искомых коэффициентов; A - нижняя треугольная матрица, элементы которой вычисляются по формулам

$$a_{m,n} = \frac{(m-n+1)_n}{2(m+1/2)_{n+1}}, \quad n = 0, \dots, m, \quad m = 0, \dots, N_s$$

$$(j)_n = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ j(j+1) \dots (j+n-1), & n > 0 \end{cases} \quad (15)$$

Элементы вектора $\vec{b} = \{b_{i,j,k,0}^{(n)}, \dots, b_{i,j,k,N_s}^{(n)}\}$ определяются с использованием значений производящих функций по формулам:

$$b_{i,j,k,m}^{(n)} = F_{i,j,k}^{(n)}(s_m) \ln 2 / l, \quad s_m = e^{-(2m+1) \ln 2 / l}, \quad m = \overline{0, N_s}. \quad (16)$$

Числовое, весовое и z-распределение цепей полимера восстанавливаются из собственных производящих функций, что обеспечивает их большую точность:

$$f_{n,k}(l) = \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{j=0}^{N_j} f_{i,j,k}^{(0)}(l),$$

$$f_{w,k}(l) = \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{j=0}^{N_j} f_{i,j,k}^{(1)}(l), \quad (17)$$

$$f_{z,k}(l) = \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{j=0}^{N_j} f_{i,j,k}^{(2)}(l).$$

Алгоритмы расчета ММР проверены на распределении Флори:

$$f_{w,k}^F(l) = l \exp\{-\alpha_k l\} / \int_1^{N_l} l \exp\{-\alpha_k l\} dl,$$

$$f_{z,k}^F(l) = l^2 \exp\{-\alpha_k l\} / \int_1^{N_l} l^2 \exp\{-\alpha_k l\} dl, \quad (18)$$

где $\alpha_k = 1/P_{n,k}$; среднечисленная степень полимеризации $P_{n,k}$ в k-м реакторе определялась традиционным методом моментов, примененным к системе уравнений (6)-(8). При вычислении распределений Флори (18) и сопоставляемых ММР (17), предварительно нормированных, константы скоростей $k_{ip1,k}$ и $k_{12,k}$ приравнялись нулю.

При расчетах использовались интервалы значений параметров кинетической модели, определенные для синтеза неодимового полибутадиена [3]. Расчеты показали, что, начиная с $N_s=6$, кривые ММР, восстановленные по формулам Stehfest из производящих функций, визуально совпадают с распределениями Флори. При $N_s=14$ получена минимальная сумма квадратов отклонений сравниваемых ММРw (для значений $N_s \in [1, 28]$):

$$\Delta_{w,k}^{FS} = \sum_{m=1}^{N_{ll}} (f_{w,k}^F(l_m) - f_{w,k}^S(l_m))^2 / N_{ll},$$

$$\Delta_{z,k}^{FS} = \sum_{m=1}^{N_{ll}} (f_{z,k}^F(l_m) - f_{z,k}^S(l_m))^2 / N_{ll}, \quad (19)$$

где N_{ll} - число точек, в которых определяются значения ММР, точки выбираются равноотстоящими в логарифмической шкале. Аналогично определялись величины $\Delta_{w,k}^{FP}$, $\Delta_{z,k}^{FP}$. Кривые ММР, восстановленные по формулам Papoulis, визуально совпадают с распределениями Флори (17), начиная с $N_s=7$.

ММР разветвленных полимеров, восстановленные из производящих функций по формулам Stehfest и Papoulis, сравнивались с ММР, полученными прямым интегрированием материальных балансов полимерных цепей (8) с использованием приближения длинных цепей и правильно выбранных граничных условий (для таких ММР используется индекс D). Для сравнения ММР определялись суммы квадратов отклонений $\Delta_{w,k}^{DS}$, $\Delta_{z,k}^{DS}$, $\Delta_{w,k}^{DP}$, $\Delta_{z,k}^{DP}$, из рисунка 1 видно, что они невелики, начиная с $N_s=7 \div 8$. Дополнительно вычислялись относительные погрешности для моментов распределений:

$$\Delta_{\mu 0,k} = |\mu_{0,k} - N_{ch,k}| / N_{ch,k},$$

$$\Delta_{\mu 1,k} = |\mu_{1,k} - M_0 x_k| / (M_0 x_k), \quad (20)$$

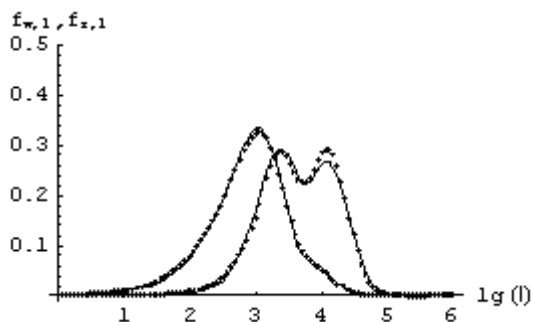
$$\text{где } \mu_{n,k} = \ln 10 \int_0^{y_t} \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{j=0}^{N_j} f_{i,j,k}^{(n+1)}(y) dy, \quad y_t = \lg N_l, \quad (21)$$

$$N_{ch,k} = N_{ch,k-1} + \phi_k l_0 (\sigma_{1k} F F_{1k} + \sigma_{2k} F F_{2k}), \quad N_{ch,0} = l_0,$$

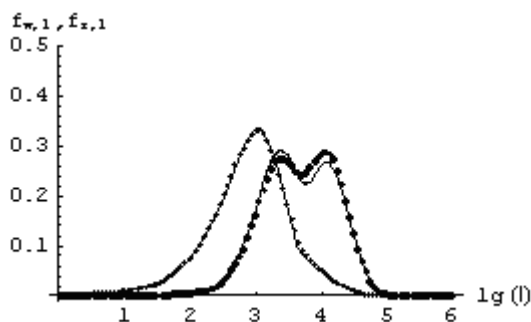
здесь $N_{ch,k}$ - концентрация полимерных цепей в k-м реакторе. Для более узких распределений $f_{z,k}(\lg l)$ погрешности $\Delta_{\mu 0,k}$ и $\Delta_{\mu 1,k}$ оказались больше (рис.1). Численные эксперименты показали, что при уменьшении интенсивности передачи цепи на

полимер погрешности $\Delta_{\mu 0,k}$ и $\Delta_{\mu 1,k}$ снижаются, а пики на кривых $f_{z,k}(\lg l)$ становятся более отчетливо выраженными (рис.2). Исключение реакции взаимопревращения активных центров также способствует снижению погрешностей $\Delta_{\mu 0,k}$, $\Delta_{\mu 1,k}$.

Критического нарастания погрешности вычисления ММР с увеличением числа реакторов в каскаде для рассматриваемых диапазонов кинетических параметров не происходит (рис.2).

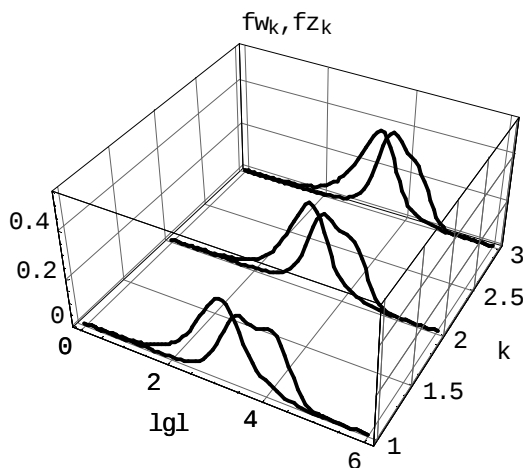


а) $N_s=7$, $x_1=0.1$, $\Delta_{w,1}^{DP}=1.53 \cdot 10^{-5}$,
 $\Delta_{z,1}^{DP}=6.13 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,1}=0.00518$, $\Delta_{\mu 1,1}=0.0327$

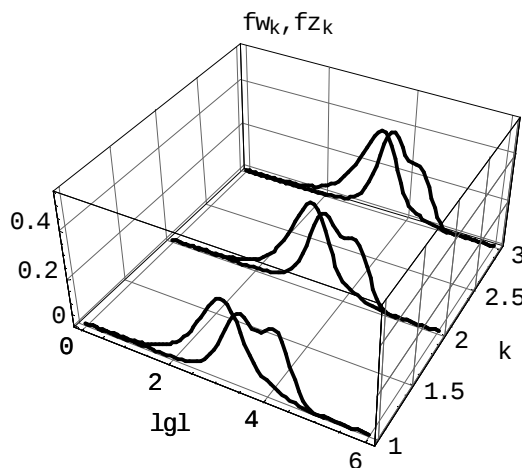


б) $N_s=8$, $x_1=0.1$, $\Delta_{w,1}^{DS}=5.13 \cdot 10^{-6}$,
 $\Delta_{z,1}^{DS}=7.01 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,1}=0.00638$, $\Delta_{\mu 1,1}=0.0360$

Рис. 1 - Сравнение распределений: сплошные линии – расчет по формулам (6)-(8) с использованием приближения длинных цепей [3], точки – распределения $f_{w,1}(\lg l)$ и $f_{z,1}(\lg l)$, восстановленные из своих производящих функций по формулам обращения Papoulis (а) и Stehfest (б) и нормированные (расчет по формулам (6), (7), (10)-(17),(19)-(21) при $\beta=33333.3$, $\sigma_{10}=0.1$, $\gamma_{m1,1}=3$, $\gamma_{a1,1}=0$, $\gamma_{p1,1}=10$, $\gamma_{m2,1}=11$, $\gamma_{a2,1}=10^{-1}$, $\gamma_{p2,1}=0$, $\zeta_1=0.417$, $\lambda_1=0.067$, $N_H=101$)



а) $\gamma_{p1,k}=10$,
 $\Delta_{z,1}^{DS}=8.50 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,1}=0.00277$, $\Delta_{\mu 1,1}=0.0483$;
 $\Delta_{z,2}^{DS}=8.09 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,2}=0.00409$, $\Delta_{\mu 1,2}=0.0604$;
 $\Delta_{z,3}^{DS}=7.37 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,3}=0.00480$, $\Delta_{\mu 1,3}=0.0661$



б) $\gamma_{p1,k}=1$,
 $\Delta_{z,1}^{DS}=5.72 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,1}=0.000492$, $\Delta_{\mu 1,1}=0.00528$;
 $\Delta_{z,2}^{DS}=5.06 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,2}=0.000475$, $\Delta_{\mu 1,2}=0.00674$;
 $\Delta_{z,3}^{DS}=4.75 \cdot 10^{-5}$, $\Delta_{\mu 0,3}=0.000529$, $\Delta_{\mu 1,3}=0.00763$

Рис. 2 - Изменение функций распределения полимера $f_{w,k}(\lg l)$, $f_{z,k}(\lg l)$, восстановленных из производящих функций с помощью формул Stehfest, по реакторам изотермического каскада при двух значениях $\gamma_{p1,k}$ (расчет по формулам (6), (7), (10)-(12),(17),(19)-(21) при $\beta=33333.3$, $\sigma_{10}=0.1$, $\gamma_{m1,k}=3$, $\gamma_{a1,k}=0$, $\gamma_{m2,k}=11$, $\gamma_{a2,k}=10^{-1}$, $\gamma_{p2,k}=0$, $\zeta_k=0.417$, $\lambda_k=0.067$, $k=1,2,3$, $x_3=0.3$, $N_s=8$, $N_H=101$)

Методы численного обращения производящих функций Stehfest и Papoulis просты в использовании. Но вид полученных с их помощью ММР зависит от величины выбираемого параметра метода N_s , поэтому рекомендуется использовать одновременно более одного метода обращения производящих функций и предварительно

исследовать влияние величины N_s на форму вычисляемых ММР. Хотя усложнение кинетического механизма процесса полимеризации, учет реакций передачи цепи на полимер и взаимопревращения активных центров приводит к некоторому росту погрешностей вычисления ММР полимеров, методы восстановления ММР из

производящих функций по формулам Stehfest и Papoulis применимы для ионной полимеризации в каскаде реакторов смешения на каталитической системе с двумя типами активных центров при наличии передачи цепи на полимер.

Литература

1. Brandolin, A. Numerical Inversion Techniques in the Recovery of Molecular Weight Distribution Expressed in Different Transformed Domains. Experimental Validation /A. Brandolin, M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. Lopez-Rodriguez, K. S. Whiteley, B. Delamo Fernandez // Polymer Engineering and Science.- V. 41.- No.7.-P.1156-1170(2001)
2. Asteasuain, M. Peroxide modification of polyethylene. Prediction of molecular weight distributions by probability generating functions / M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. Brandolin // Polymer.-V.43.-P.2362-2373(2002).
3. Мануйко, Г.В. Расчет молекулярно-массового распределения полимера, полученного в каскаде реакторов смешения, с учетом полицентровости катализатора и передачи цепи на полимер / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, Д.В. Башкиров, Г.С. Дьяконов, Э.И. Фаракшина // Вестник Казанского технологического университета. – № 9. – С.214 – 220 (2010).
4. Дьяконов Г.С., Аминова Г.А., Мануйко Г.В. Взаимовлияющие процессы теплообмена и химического превращения при получении бутадиенового каучука на кобальт- и неодимосодержащих каталитических системах./ Дьяконов Г.С., Аминова Г.А., Мануйко Г.В.// Вестник Казанского технологического университета.- №4.-С.178-211(2010).

© Г. В. Мануйко – канд.техн.наук, доц. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ; Г. А. Аминова – д-р техн. наук, проф. зав. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ; Г. С. Дьяконов – д-р хим. наук, проф. ректор КНИТУ; В. В. Бронская – канд. техн. наук, доц. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, dweronika@mail.ru.