

На правах рукописи



Жаворонков Дмитрий Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОПРЕНА НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ
ПОТОКАХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Башкирский государственный университет» на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии

Научный руководитель: **Мустафина Светлана Анатольевна**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кольцов Николай Иванович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Корнилов Дмитрий Анатольевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, научный сотрудник кафедры физической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится «23» апреля 2020 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Башкирский государственный университет» по адресу: 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, химический факультет, ауд. 311. e-mail: mustafina_sa@mail.ru

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и на сайте www.bashedu.ru

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Мустафина
Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Синтетический изопреновый каучук (СКИ) по своей структуре и свойствам является близким аналогом натурального каучука. Основу обоих продуктов составляет цис-1,4-полиизопрен. Производство синтетических каучуков – это стратегически важная отрасль промышленности в нашей стране. СКИ в промышленных условиях получают путем полимеризации изопрена (2-метил-бутадиена-1,3) в растворе изопентана в присутствии каталитических систем. Кинетическая неоднородность каталитических систем сказывается на молекулярных характеристиках получаемого полимера. Оценить вклад, вносимый каждым типом активных центров, помогают средства математического моделирования, методы которого позволяют ответить на вопрос о значимости каждого типа активного центра и позволяют устранить неопределенности значений кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

Путем модификации активные центры каталитической системы можно привести к моноцентровым. Известны способы модификации каталитических систем добавками реагентов, которые способствуют диспергированию частиц катализатора и увеличению его активности, тем самым позволяют воздействовать на некоторые закономерности полимеризации мономеров и молекулярные характеристики получаемых полимеров. В последнее время все больше внимания уделяется модификации за счет воздействия на поверхностную структуру катализатора за счет изменения гидродинамического режима в зоне реакции. Данный нетрадиционный подход по улучшению молекулярных характеристик полимеров наиболее применим в условиях промышленного производства.

Диссертационная работа посвящена исследованию процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем Циглера-Натта на основе триизобутилалюминия (ТИБА) с тетрахлоридом титана и спиртового сольвата хлорида неодима с ТИБА, модифицированных в турбулентных потоках, что является важной и актуальной задачей.

Цель и задачи работы. Установление физико-химических закономерностей методом математического моделирования непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии титановых и неодимовых каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Описание процесса формирования реакционной смеси в турбулентных потоках.
2. Кинетическое моделирование полимеризации изопрена.
3. Исследование периодического и непрерывного режимов полимеризации изопрена в присутствии различных каталитических систем.
4. Модификация каталитических систем с использованием трубчатого турбулентного аппарата.
5. Исследование полимеризации изопрена в производстве синтетического каучука методом математического моделирования. Решение прямой задачи прогнозирования молекулярных характеристик синтезируемого полиизопрена в каскаде реакторов.

Научная новизна. Исследовано влияние использования в технологическом процессе производства СКИ трубчатого турбулентного аппарата на физико-химические закономерности процесса полимеризации изопрена в присутствии титан- и неодимсодержащих каталитических систем.

На основе закона действующих масс и метода моментов разработана модель кинетики полимеризации изопрена в присутствии титан- и неодимсодержащих каталитических систем. При описании математической модели использовалась кинетическая схема, предполагающая мгновенное иницирование и включающая в себя реакции роста цепи, а также стадии обрыва цепи в результате взаимодействия с мономером или алюминийорганическим соединением, дезактивации активных центров роста цепей и возможного перехода активных центров друг в друга.

Разработана математическая модель, позволяющая решать прямую задачу определения молекулярных характеристик процесса полимеризации изопрена в присутствии двух типов каталитических систем в условиях модификации компонентов в турбулентных потоках.

Средствами математического моделирования проведено исследование кинетической схемы процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках. Проведен сравнительный анализ кинетических закономерностей полимеризации изопрена на титановом и неодимовом катализаторах при масштабировании лабораторных экспериментов.

В ходе решения прямой задачи проведен анализ молекулярных характеристик продукта полимеризации изопрена в каскаде реакторов в непрерывном режиме. Найдены зависимости конверсии, усредненных молекулярных характеристик, характеристической вязкости, полидисперсности от времени в разрезе каждого полимеризатора в каскаде реакторов, показавшие удовлетворительное согласование с экспериментальными данными.

Практическая значимость. Результаты работы позволяют прогнозировать протекание процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем Циглера-Натта непрерывным способом в каскаде реакторов в промышленных условиях, выбирать его режим и находить молекулярные характеристики продукта. Полученные результаты также показывают степень влияния модификации каталитических систем в турбулентных потоках на закономерности полимеризации и характеристики полиизопрена с использованием трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на разных стадиях приготовления титановых и неодимовых каталитических систем. Основные результаты диссертационной работы внедрены в технологический процесс производства изопренового каучука на Стерлитамакском ОАО "Синтез-Каучук".

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с результатами экспериментальных исследований полимеризации изопрена непрерывным способом при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках, а также применением широко апробированных методик исследований и всесторонним обсуждением результатов работы на научных семинарах и конференциях.

Личный вклад. Личный вклад состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования, проведении лабораторных и вычислительных экспериментов, обработке исходных экспериментальных данных, интерпретации полученных результатов, их апробации, подготовке и написании статей и диссертации.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции «Каучук и резина: традиции и новации» (Москва, 2014); IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижнекамск, 2016); XXVII Международном симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (Москва, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва, 2019); Международной конференции «Современные проблемы инновационных технологий в нефтегазовой продукции и прикладной математике» (Баку, 2018); Международной конференции «Функциональные пространства. Дифференциальные операторы. Проблемы математического образования», посвящённая 95-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН, академика Европейской академии наук Л.Д. Кудрявцева (Москва, 2018); научных семинарах кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии и кафедры математического моделирования БашГУ.

Публикации. Соискателем опубликовано 26 научных работ, из них по теме диссертационной работы 5 статей в рецензируемых научных изданиях, в том числе

индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, 3 патента РФ, а также 6 тезисов и докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и библиографического списка. Полный объем работы составляет 120 страниц, включая 48 рисунков, 7 таблиц, библиографию.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

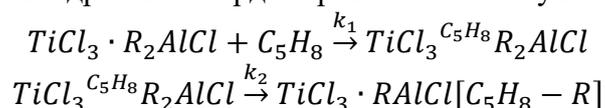
Глава 1. Литературный обзор. В первой главе основное внимание уделено анализу работ, посвященных изучению титаносодержащих и лантаноидных каталитических систем в стереорегулярной полимеризации изопрена, вопросам полицентровости каталитических систем, способам модификации каталитических систем в турбулентных потоках. Проведен обзор литературы, посвященной развитию производства получения полиизопрена, а также возможности его модификации с использованием в технологической схеме трубчатого турбулентного аппарата.

Глава 2. Исследование периодического и непрерывного процессов полимеризации изопрена в присутствии различных каталитических систем. В главе особое внимание уделено вопросу исследования процесса полимеризации изопрена периодическим и непрерывным способом в присутствии титаносодержащих и лантаноидных каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках.

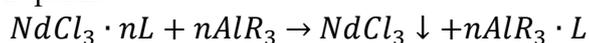
В п.2.1. подробно описан кинетический механизм процесса стереорегулярной полимеризации изопрена. Производственный процесс получения изопреновых каучуков в растворе включает следующие основные стадии: 1) подготовка раствора изопрена в среде инертного растворителя – изопентане; 2) приготовление каталитического комплекса; 3) полимеризация изопрена в растворе изопентана; 4) дезактивация катализатора путем разрушения каталитического комплекса действием метанола или воды; 5) отмывка катализатора и стабилизация полимера антиоксидантом; 6) выделение каучука из раствора с удалением растворителя и остатков мономера; 7) сушка и упаковка готового продукта.

В промышленном производстве изопренового каучука марки СКИ-3 используется каталитическая система $TiCl_4$ -ТИБА (триизобутилалюминий), модифицированная различными добавками. По действующей технологии суспензию титанового каталитического комплекса для производства каучука марки СКИ-3 получают при минус $10^{\circ}C$ путем смешения толуольных растворов $TiCl_4$ (катализатор) с $Al(i-C_4H_9)_3$ (сокатализатор) (здесь и далее $i-C_4H_9$ обозначим через R), р-электронодонорной добавкой дифенилоксида (ДФО) и π-электронодонорной добавкой пиперилена (пентадиена-1,3) (ПП). Использование добавок дифенилоксида и пиперилена увеличивает константу, характеризующую скорость реакции роста цепи и концентрацию активных центров соответственно.

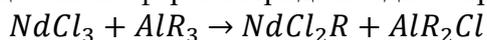
Активные центры полимеризации $TiCl_3 \cdot RAlCl[C_5H_8 - R]$ образуются в результате взаимодействия активного центра катализатора с молекулой изопрена (C_5H_8). Причем реакция присоединения первой молекулы изопрена, также как и реакция роста цепи, протекает в две стадии: стадия координации молекулы изопрена на поверхности катализатора и стадия внедрения скоординированной молекулы:



Процесс образования активного центра в неодимовых каталитических системах в производстве каучука марки СКИ-5 отличается от титановых. На первом этапе взаимодействия комплексного соединения хлорида неодима с алюминийорганическим соединением происходит удаление лиганда (L) из координационной сферы неодима с формированием твердой фазы:



Формирование частиц хлорида неодима обусловлено его высокой склонностью к образованию хлорных мостиковых связей. Одновременно с удалением изопропилового спирта (ИПС) из координационной сферы хлорида неодима происходит алкилирование:



Возникающий при этом алкилдихлорид неодима является основным компонентом активного центра как индивидуально, так и в виде комплексных соединений с $nAlR_3$ и их хлорпроизводными на поверхности частицы.

Практическая значимость промышленных катализаторов определяется возможностью синтезировать высокостереорегулярный полимер (содержание *cis*-1,4-звеньев в полиизопрене и полибутадиене достигает 98%). Каталитические системы, сформированные при взаимодействии хлорида лантаноида (катализатор) и алюминийорганического соединения (сокатализатор), малоактивны в полимеризации диенов. Существенное повышение активности происходит при добавлении к катализатору электронодонорных соединений. Электронодонорный лиганд увеличивает степень ковалентности связи лантаноид-галоген и, тем самым, способствует алкилированию галогенида лантаноида алюминийорганическим соединением с образованием активных в полимеризации связей лантаноида-углерод.

В п.2.2. проведено исследование кинетической неоднородности титановых и неодимовых катализаторов. Из-за микрогетерогенности указанных катализаторов в процессе полимеризации формируются несколько типов кинетически неэквивалентных активных центров, которые производят макромолекулы определенной молекулярной массы. Наиболее универсальным с теоретической точки зрения подходом для регулирования числа типов активных центров микрогетерогенных катализаторов является целенаправленное изменение их дисперсной структуры. Одним из эффективных способов воздействия на поверхностную структуру (дисперсность) каталитически активных частиц без изменения химического состава реакционной смеси является гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках.

С целью определения кинетической неоднородности используемых катализаторов ставился лабораторный эксперимент: титановый катализатор формировали на основе толуольных растворов $TiCl_4$ и ТИБА при последовательном добавлении p - и π -электронодонорных модификаторов дифенилоксида и пиперилена, соответственно, по двум методам ($TiCl_4$ /ТИБА/ДФО/ПП=1/1/0.15/0.15).

Метод А. В герметичном реакторе смешивали расчетные количества толуольных растворов титановой и алюминийорганической компоненты катализатора. После чего суспензию катализатора выдерживали в течение 30 мин при 0°C при постоянном перемешивании.

Метод В. Катализатор готовили аналогично методу А с последующим гидродинамическим воздействием в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции в течение 2–3 с. Таким образом, проводили модификацию в гидродинамическом режиме поверхностной структуры (дисперсности) предварительно полученного и сформированного микрогетерогенного титанового катализатора.

Изопропанольный комплекс хлорида неодима получали из хлорида неодима $NdCl_3 \cdot 0.8H_2O$ (далее $NdCl_3$) по двум методам.

Метод 1. В реакторе объемом 500 см³ в жидком парафине смешивали расчетные количества $NdCl_3$ и изопропилового спирта (ИПС) для получения 9 % мас. суспензии (по Nd) при соотношении ИПС/ $NdCl_3$ = 3 мол/мол. Комплексообразование проводили при постоянном перемешивании в атмосфере аргона.

Метод 2. Реакционную смесь, приготовленную по методу 1, подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Далее изопропанольный комплекс хлорида неодима использовали для приготовления катализатора $NdCl_3 \cdot n$ ИПС-ТИБА-ПП ($NdCl_3 \cdot n$ ИПС/ТИБА/ПП=1/13/2.6). Таким образом, проводили модификацию в

гидродинамическом режиме поверхностной структуры (дисперсности) исходной микрогетерогенной компоненты неодимового катализатора.

Полимеризацию изопрена проводили в присутствии титанового или неодимового катализаторов при концентрации $C_{Ti}=5$ ммоль/л и $C_{Nd}=0.7$ ммоль/л. Концентрация мономера $C_M=1.5$ моль/л. Растворитель толуол.

Решением обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения 1,4-*цис*-полиизопрена получены функции распределения активных центров по кинетической неоднородности для титановых каталитических систем: $TiCl_4$ -ТИБА, $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО, $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП (рис.2.1). Каждому максимуму на кривой $\Psi(\ln\beta)$ соответствует определенный тип центров полимеризации, образующих фракцию полимера со средней молекулярной массой $\ln M$. При проведении полимеризации титановые каталитические системы имеют два типа АЦ: тип $A_{Ti} - \ln M=11.6$, тип $B_{Ti} - \ln M=13.4$.

Анализ динамики изменения площади пиков на кривых распределения АЦ по кинетической неоднородности показывает, что условия формирования титанового катализатора и его состав существенно определяют концентрацию центров полимеризации (рис.2.2). При полимеризации изопрена на катализаторе $TiCl_4$ -ТИБА концентрация АЦ типа A_{Ti} , образующих низкомолекулярный полимер, снижается в процессе синтеза за счет увеличения концентрации центров типа B_{Ti} . Добавка в катализатор дифенилоксида, входящего в состав активного центра и влияющего на реакционную способность связи $Ti - C$, приводит к повышению концентрации центров типа B_{Ti} . Модификация катализатора $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО добавками пиперилена дополнительно повышает вклад в полимеризационный процесс активного центра типа B_{Ti} . Характерной особенностью в этом случае является отсутствие нестационарных участков на кривых зависимости площади соответствующего пика от времени полимеризации в начальный момент процесса полимеризации, указывающих на взаимные переходы между активными центрами различного типа $A_{Ti} \leftrightarrow B_{Ti}$. Четырехкомпонентный титановый катализатор $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП, приготовленный при $0^{\circ}C$, характеризуется функционированием центра типа B_{Ti} , доля которого составляет 0.92, что сопоставимо с характеристиками моноцентрового катализатора (рис.2.1-2.2).

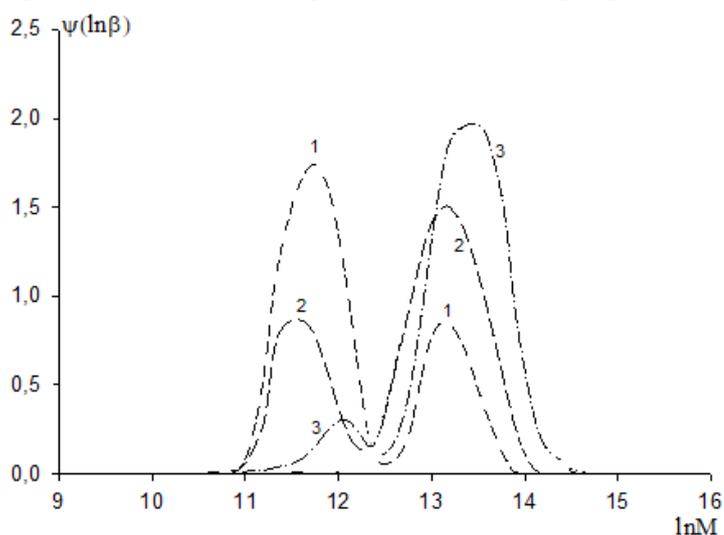


Рис. 2.1. Распределение АЦ титанового катализатора по кинетической неоднородности по методу 1. Время полимеризации 3 мин. Каталитическая система: $TiCl_4$ -ТИБА (1), $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО (2), $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП (3). Температура экспозиции катализатора $0^{\circ}C$ (1-3).

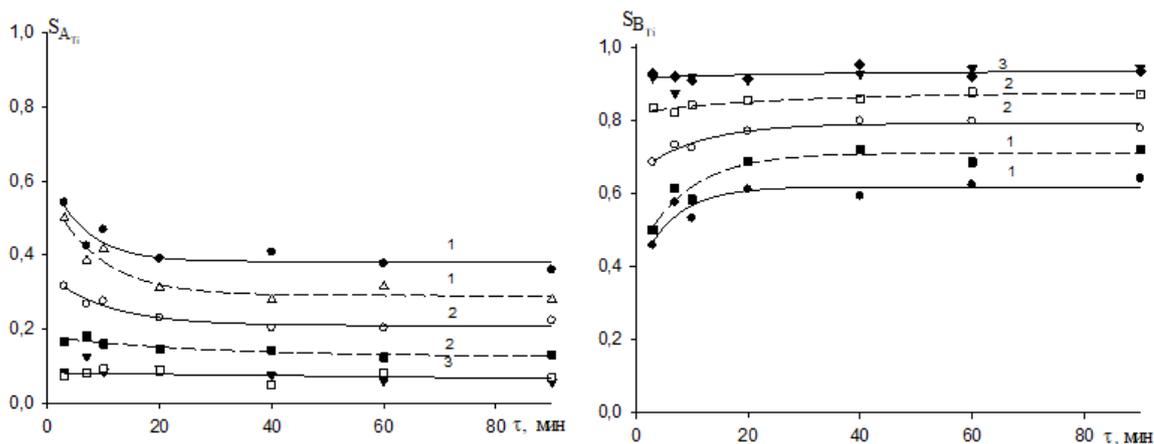


Рис. 2.2. Кинетическая активность типов центров A_{Ti} и B_{Ti} . Каталитическая система: $TiCl_4$ -ТИБА (1), $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО (2), $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП (3). Температура экспозиции катализатора $0^{\circ}C$ (1-3). Метод 1 – сплошная линия, метод 2 – пунктир.

Кинетическая неоднородность неодимового катализатора $NdCl_3 \cdot nИПС$ -ТИБА-ПП, при прочих равных условиях, определяется количеством входящего в состав комплекса изопропилового спирта. В интервале значений $n=0.75-1.71$ неодимовый катализатор представлен двумя типами центров тип A_{Nd} ($lnM=12.8$) и тип C_{Nd} ($lnM=14.1$) (рис.2.3). Типы центров неодимового катализатора более реакционноспособны по сравнению с титановой каталитической системой. С увеличением содержания изопропилового спирта в составе комплекса ($n=1.95-2.43$) каталитическая система трансформируется в моноцентровую, где содержится один тип центров B_{Nd} , который по реакционной способности со значением $lnM=13.4$ занимает промежуточное положение между типами A_{Nd} и C_{Nd} .

Для каталитических систем, полученных на основе $NdCl_3 \cdot nИПС$ по описанному выше методу, активность центров типа A_{Nd} снижается за счет их перехода в центры типа C_{Nd} , как в процессе полимеризации, так и при увеличении содержания изопропилового спирта в составе комплекса (рис.2.4).

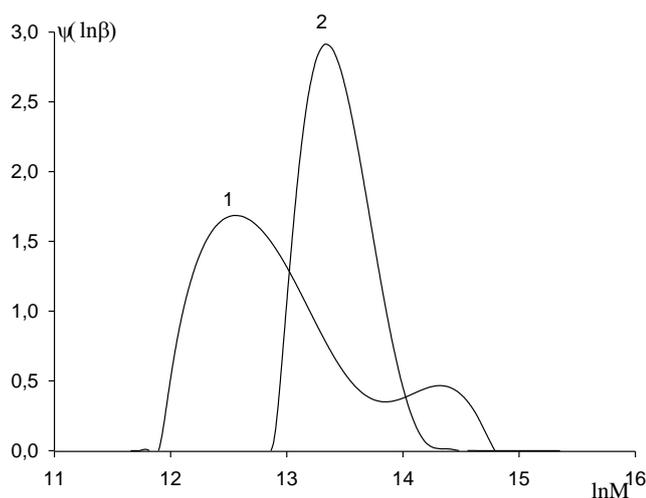


Рис. 2.3. Распределение активных центров неодимового катализатора $NdCl_3 \cdot nИПС$ -ТИБА-ПП по кинетической неоднородности. ИПС/ $NdCl_3$: 0.75-1.71 (1); 1.95-2.43 (2).

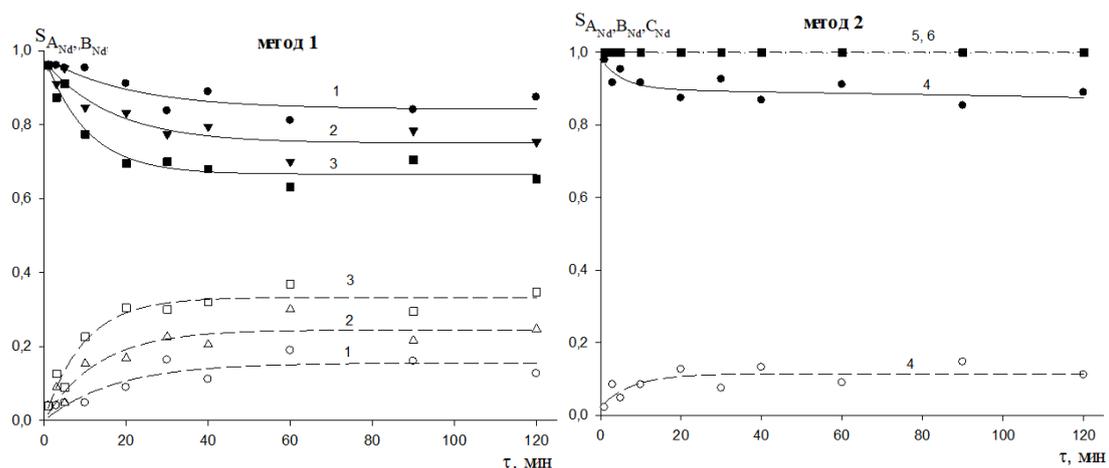


Рис. 2.4. Кинетическая активность центров A_{Nd} (сплошная линия), B_{Nd} (пунктир), C_{Nd} (5, 6) при полимеризации изопрена на неодимовом катализаторе. ИПС/ $NdCl_3$: 0.75 (1), 1.45 (2), 1.63 (3), 1.71 (4), 1.95 (5), 2.43 (6).

В п.2.3. проведено исследование по модификации каталитических систем с использованием в технологической схеме приготовления трубчатого турбулентного аппарата (ТТА). В связи с необходимостью улучшения молекулярных характеристик продукта и снижения затрат на производство проводилась модификация технологической схемы непрерывного производства с использованием трубчатого турбулентного аппарата.

Модификация титанового катализатора в турбулентных потоках. На стадии приготовления спиртового комплекса хлорида титана был установлен малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции со следующими технологическими параметрами: диаметр диффузора 65 мм; диаметр конфузора 35 мм; длина диффузор-конфузорной секции 190 мм; количество секций – 7.

С целью выбора оптимальной конструкции трубчатого аппарата применительно к стадии приготовления титанового катализатора проведено теоретическое описание турбулентного смешения жидких потоков с использованием универсального программного пакета RHOENICS, базирующееся на следующих модельных допущениях: 1) среда является ньютоновской (отсутствие полимера на стадии приготовления катализатора обуславливает адекватность этого допущения) и несжимаемой; 2) поток осесимметричным и незакрученным; 3) турбулентное течение может быть описано стандартной моделью, параметрами которой выступают удельная кинетическая энергия турбулентности K и скорость ее диссипации ε ; 4) коэффициент турбулентной диффузии равен кинематическому коэффициенту турбулентной вязкости $D_T = \nu_T = \mu_T / \rho$.

В качестве критерия оптимизации геометрических размеров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции выбран максимум среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности при следующих параметрах оптимизации: отношение диаметров диффузора и конфузора, а также отношение длины диффузор-конфузорной секции к диаметру диффузора. Применительно к технологическим условиям приготовления титанового катализатора (плотность потока 898 кг/м³, вязкость 0,78 мПа·с) разработана оптимальная конструкция трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Параметры аппарата: диаметр диффузора 65 мм, диаметр конфузора 35 мм, длина диффузор-конфузорной секции 190 мм, длина входной и выходной секции 175 мм, общая длина 1,3 м, угол раскрытия диффузора 45±5 град. Линейная скорость движения потока в широком и узком сечениях аппарата составила 1 и 3,5 м/с, соответственно, критерий Рейнольдса, рассчитанный для диффузор-конфузорной секции, 75 тыс. Малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции был установлен на линии циркуляции суспензии каталитического комплекса. В условиях промышленного

производства наблюдалось увеличение доли синтезируемой продукции с заданными свойствами, в частности, повышается однородность показателей качества производимого каучука.

С целью оценки влияния способа приготовления катализатора в трубчатом турбулентном аппарате на технологические параметры синтеза изопренового каучука проведен анализ показателей производства при нагрузке раствора изопрена в расчете на полимеризационную батарею из трех полимеризаторов на уровне 18 т/час. Выявлено, что при постоянном расходе мономера происходят существенные изменения в дозировках катализатора (рис.2.5). В частности, до установки турбулентного аппарата увеличение расхода катализатора достигало 0,33% мас. на мономер, а после установки - 0,3%. В течение трех месяцев до установки аппарата расход катализатора, усредненный по всем замерам, составил 0,27% в расчете на мономер. Использование в технологической схеме трубчатого турбулентного аппарата позволило снизить средний расход катализатора (усреднение за такой же период) до 0,23% в расчете на мономер.

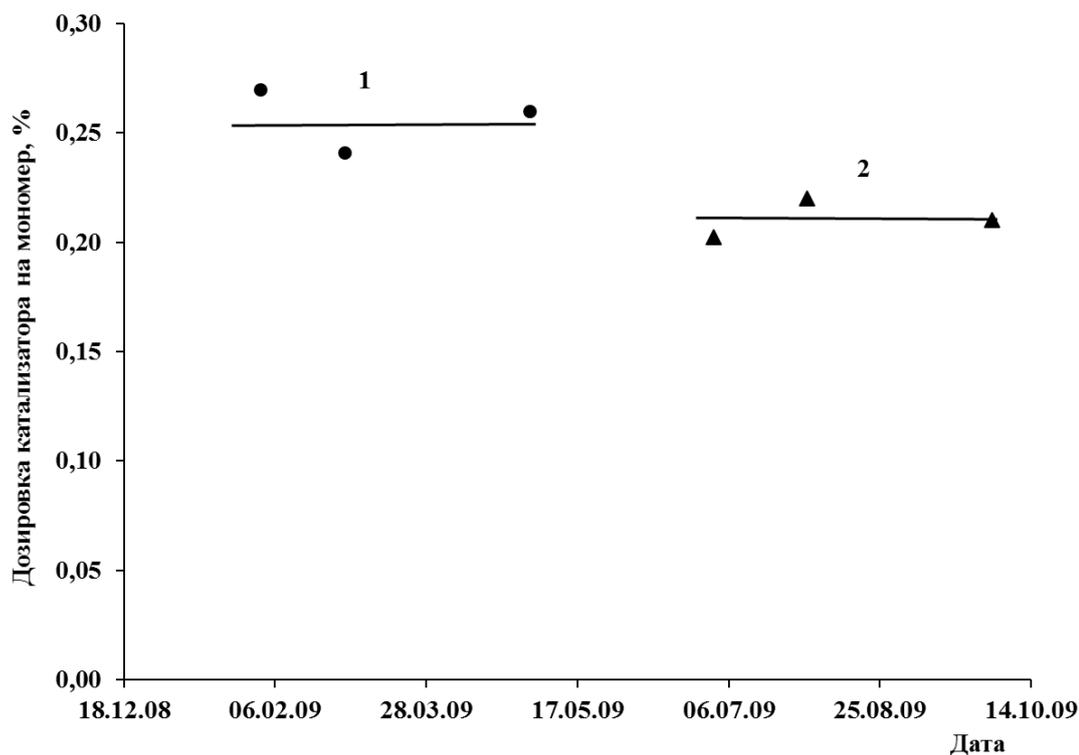


Рис.2.5. Средняя дозировка катализатора в расчете на мономер. 1 – до установки турбулентного аппарата; 2 – после установки турбулентного аппарата.

Модификация неодимового катализатора в турбулентных потоках. На стадии приготовления спиртового комплекса хлорида неодима был установлен малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции со следующими технологическими параметрами: диаметр диффузора 50 мм; диаметр конфузора 25 мм; длина диффузор-конфузорной секции 150 мм; количество секций – 8.

Конструкция аппарата рассчитана применительно к физико-химическим параметрам протекающего процесса за счет оптимизации геометрических размеров зоны смешения, соответствующих максимальному значению диссипации удельной кинетической энергии турбулентности. Модификация комплекса $NdCl_3 \cdot nИПС$ происходит за счет многократной циркуляции суспензии через трубчатый аппарат, установленный во внешнем контуре объемного аппарата смешения. По мере циркуляции производится отбор изопропанольного комплекса хлорида неодима для приготовления каталитического комплекса $NdCl_3 \cdot nИПС - Al(i - C_4H_9)_3$ в присутствии модифицирующих добавок пиперилена. Неодимовая компонента каталитического комплекса готовится из гидрата

$NdCl_3 \cdot 0.6H_2O$ (далее $NdCl_3$) с изопропиловым спиртом в среде жидкого парафина при 25°C для получения 9% мас. суспензии. Начальное мольное соотношение реагентов $NdCl_3/ИПС=1/3$. Каталитический комплекс состава $NdCl_3 \cdot nИПС/Al(i - C_4H_9)/ПП = 1/13/2,6$ (мол.) готовили в толуоле. Полимеризацию проводили в изопентане с концентраций изопрена 16,6% мас. Остановку полимеризации и отмывку полимеризата проводили обессоленной водой с расходом 0,025 м³/т и 0,35 м³/т, соответственно. Конверсия изопрена в условиях эксперимента составила 69,4% при дозировке 1 моль катализатора (по $NdCl_3$) на 24,97 тыс. моль изопрена.

Опытно-промышленные испытания показали, что в процессе многократной циркуляции суспензии спиртового комплекса хлорида неодима происходит снижение размеров частиц изопропанольного комплекса. После 40 циклов циркуляции через трубчатый турбулентный аппарат снижение размеров частиц практически прекращается. Очевидно, что в процессе циркуляции происходит увеличение глубины вхождения изопропилового спирта в состав комплекса, интенсивность которого определяется размерами частиц $NdCl_3$. По мере циркуляции спиртового комплекса хлорида неодима по контуру без турбулентного аппарата наблюдается снижение размера частиц суспензии с 0,37 до 0,17 мкм. Это сопровождается увеличением содержания изопропилового спирта в составе комплекса с 1,9 до 2,3 моль/моль $NdCl_3$. По мере увеличения глубины вхождения спирта в состав хлорида неодима и снижения размеров частиц синтезируется полиизопрен с более высокими молекулярными массами. Ширина молекулярно-массового распределения полиизопрена изменяется в пределах $M_w/M_n = 3.1-4.6$ и практически не зависит от продолжительности циркуляции изопропанольного комплекса хлорида неодима во внешнем контуре. Использование трубчатого турбулентного аппарата в контуре циркуляции суспензии хлорида неодима приводит к снижению размеров частиц $NdCl_3$ и увеличению глубины вхождения изопропилового спирта в состав комплекса. В частности, содержание спирта после циркуляции суспензии через турбулентный аппарат в течение 20 часов достигает 2,9 моль/моль $NdCl_3$. Это позволяет увеличить как среднечисленную, так и среднемассовую молекулярные массы и синтезировать полиизопрен с более узким ММР ($M_w/M_n = 2,1-2,6$). Также в работе показано, что диспергирование спиртового комплекса хлорида неодима в трубчатом турбулентном аппарате позволяет достичь высокой активности каталитической системы при различной выдержке неодимовой компоненты катализатора. В частности, при времени выдержки спиртового комплекса хлорида неодима в течение 2, 3 и 86 суток и его последующего использования для приготовления каталитической системы, конверсия изопрена достигает 80, 85 и 88% за 1 час полимеризации. По результатам выпуска опытной партии (1027 т) с использованием трубчатого турбулентного аппарата во внешнем контуре циркуляции изопропанольного комплекса хлорида неодима расход катализатора составил 0,98 т на 1 т товарного каучука. Это значение более чем, на 10% ниже величины, характерной для способа приготовления неодимовой каталитической системы.

Глава 3. Исследование процесса полимеризации изопрена в производстве синтетического каучука методом математического моделирования. Глава посвящена построению математической модели процесса полимеризации изопрена периодическим и непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках, и решению прямой задачи.

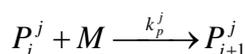
В п.3.1 построена математическая модель и решена прямая задача для периодического процесса полимеризации изопрена. Поскольку процесс получения полиизопрена в присутствии модифицированных каталитических систем нельзя назвать устоявшимся, то часто возникают вопросы, связанные с техническими и эксплуатационными характеристиками производимого продукта для различного набора входных данных. Ответить на эти вопросы возможно путем применения математического подхода, включающего в себя построение математической модели и численное ее решение для различных случаев. При составлении математической модели будем использовать кинетический подход, заключающийся в составлении и численном решении

кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе. Уравнения выводятся из условий материального баланса по каждому компоненту реакции и составляются на основе кинетической схемы процесса. В связи с этим, выписывая кинетическую схему важно отразить все этапы моделируемого процесса.

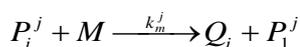
Математическое моделирование процесса полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе.

Результаты эксперимента и решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения полиизопрена позволяют судить о том, что в процессе полимеризации на каталитической системе $TiCl_4$ -нИПС-ТИБА-ПП возможно существование двух типов активных центров. Кроме того, примем во внимание тот факт, что стадия иницирования не является лимитирующей и само иницирование является мгновенным. Тогда кинетическая схема процесса примет следующий вид:

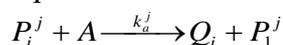
1. Рост цепи



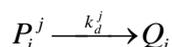
2. Передача цепи на мономер



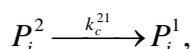
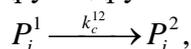
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



4. Гибель активных центров

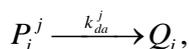


5. Переход активных центров друг в друга



где M - мономер, A - концентрация АОС, $j=1,2$ характеризует тип активного центра, P_i^j - активная («растущая») цепь полимера длиной i на j типе активных центров; Q_i - неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i , $k_p^j, k_m^j, k_a^j, k_d^j, k_c^{jk}$ - константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на АОС, гибели активных центров и передачи АЦ друг в друга, соответственно,

Для количественного описания кинетических кривых полимеризации целесообразно ввести в рассмотрение стадию дезактивации активных центров (АЦ), характеризуемую некоторой константой k_{da} . Тогда описанная выше кинетическая схема будет дополнена 6-й стадией:



где P_i^j - концентрация активных центров на j типе активных центров; Q_i - неактивная («мертвая») цепь полимера, k_{da}^j - константа, характеризующая скорость дезактивации активных центров j типа.

На основе кинетической схемы с применением закона действующих масс выпишем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех компонентов полимеризационной массы. Поскольку система содержит суммы высокой размерности, то с помощью метода моментов преобразуем к конечной системе дифференциальных уравнений для статистических моментов молекулярно-массового распределения полиизопрена.

Математическое моделирование процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе.

Неодимсодержащие катализаторы отличаются тем, что в процессе полимеризации активные центры не гибнут, то есть из кинетической схемы можно исключить стадию дезактивации активных центров. Кроме того, в соответствии с технологическими

особенностями в промышленном процессе полимеризации на неодимсодержащей каталитической системе можно выделить два типа АОС:

- триизобутилалюминий (ТИБА) присутствует изначально в составе каталитического комплекса исходя из мольного соотношения $NdCl_3/Al(i-C_4H_9)_3 = 1/12$. Поскольку основная роль ТИБА направлена на алкилирование и образование активных центров, то лишь малая ее часть участвует в процессах переноса цепи.

- диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ) добавляется в исходную смесь отдельно, оказывает сильное влияние на процесс передачи цепи и играет большую роль в регулировании молекулярной массы.

Поскольку ДИБАГ оказывает гораздо более сильное влияние на процесс передачи цепи, то в кинетический механизм будем закладывать лишь один тип АОС (исходя из концентрации диизобутилалюминийгидрида). Составление системы дифференциальных уравнений по отличной от первого случая кинетической схеме происходит аналогично.

В п.3.2 построена математическая модель процесса полимеризации изопрена в присутствии модифицированной каталитической системы. Ранее проведенные исследования показали, что гидродинамическое воздействие на реакционную смесь путем изменения технологической схемы ведения процесса с использованием малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата приводит к формированию моноцентрового катализатора. Это означает, что при построении математической модели можно не учитывать различие типов активных центров. С целью проверки адекватности построенной математической модели и корректности описанного кинетического механизма проводились вычислительные эксперименты для процессов полимеризации изопрена в присутствии различных каталитических систем с предварительным гидродинамическим воздействием в турбулентных потоках. Поставленные эксперименты проводились в дилатометрах.

Вычислительный эксперимент на каталитической системе $TiCl_4$ /ТИБА/пиперилен/ДФО проводился при следующих условиях:

Концентрация катализатора (по $TiCl_4$)	0,0375 г/мл
Соотношение $TiCl_4$ /ТИБА/пиперилен/ДФО в катализаторе	1 моль/1 моль/0,2 моль/0,15 моль
Дозировка катализатора	1 моль $TiCl_4$ /980 моль изопрена
Концентрация изоамиленов в исходной смеси	0% мас.
Концентрация изопрена в исходной смеси	15,0% мас.
Температура полимеризации	20°C

С целью анализа адекватности построенной математической модели проводилось сравнение полученных расчетных характеристик с экспериментальными результатами. На рис.3.1 изображена зависимость полидисперсности от времени.

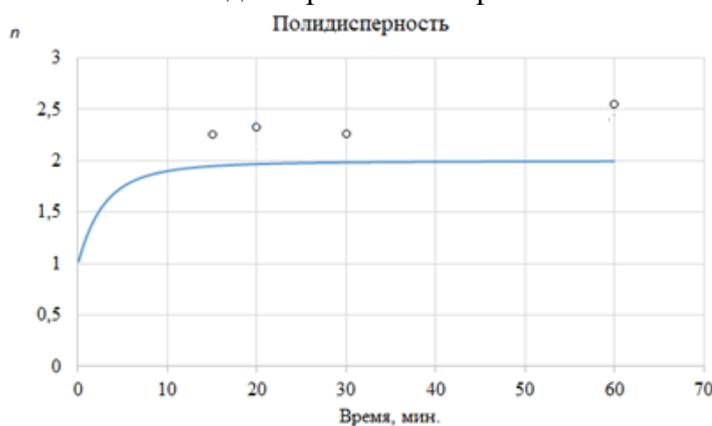


Рис.3.1. Зависимость значений полидисперсности от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Из анализа кривой и полученных результатов видно, что по истечении 60 минут рассчитанное значение полидисперсности составляет 2,03 (значение характерно для модельного распределения Флори), в то время как экспериментально определенное значение составляет 2,5. Получаемая ширина ММР при имеющихся кинетических параметрах может объясняться лишь еще присутствующей полицентровостью в системе. В диссертационной работе также проведен вычислительный эксперимент для математической модели, учитывающей характер полицентровости (на случай наличия двух типов активных центров). Технологические условия для ведения процесса остаются теми же. Концентрацию АЦ первого типа примем равной 0,08, для АЦ второго типа примем концентрацию равной 0,92. На рис.3.2-3.3 изображена зависимость конверсии и полидисперсности от времени.

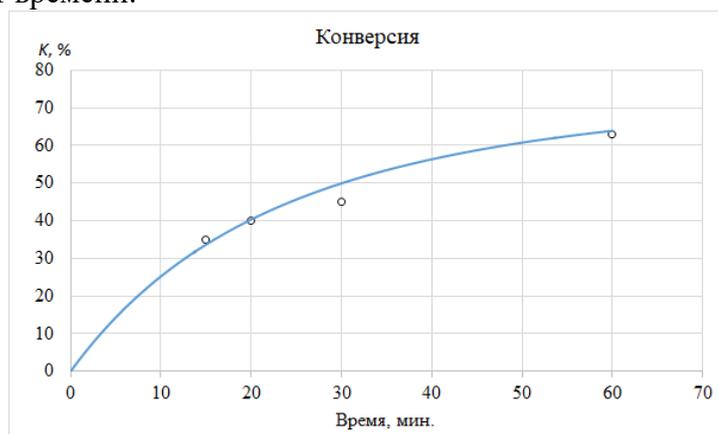


Рис.3.2. Зависимость значений конверсии от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

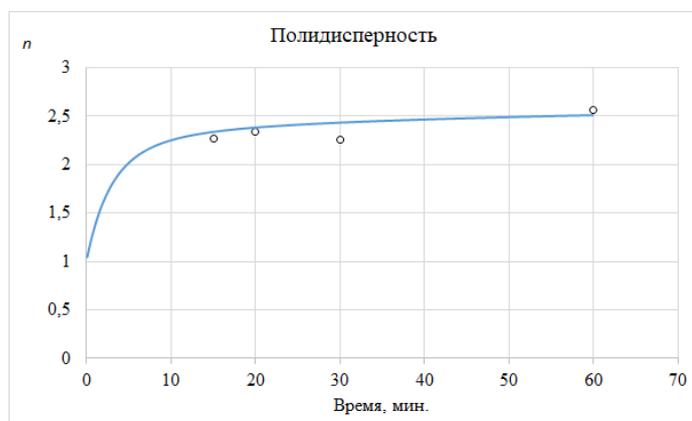


Рис.3.3. Зависимость значений полидисперсности от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Полученные результаты свидетельствуют об адекватности построенной математической модели и корректности описанного кинетического механизма процесса.

С целью проверки корректности описания кинетического механизма проводился аналогичный вычислительный эксперимент для процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе при следующих условиях:

Концентрация катализатора (по $NdCl_3$)	0,035 моль/л
Соотношение $NdCl_3$ /ТИБА/ПП в катализаторе	1 моль/12 моль/2 моль
Дозировка катализатора	1 моль $NdCl_3$ /10 ⁴ моль изопрена
Концентрация изоамиленов в исходной смеси	0% мас.
Концентрация изопрена в исходной смеси	15,0% мас.
Температура полимеризации	20°C

Результаты расчетов также показали неудовлетворительное согласование усредненных молекулярных характеристик с экспериментальными данными (рис.3.4-3.5). Многократный запуск описанной программы при различных исходных данных показывает, что пренебрегать влиянием ТИБА на обрыв цепи нельзя. В связи с этим, кинетическую схему и систему дифференциальных уравнений необходимо дополнить стадией обрыва цепи в результате передачи полимерной цепи на молекулы ТИБА. Фактически, кинетическая схема будет расширена дополнительной стадией передачи цепи на молекулы АОС.

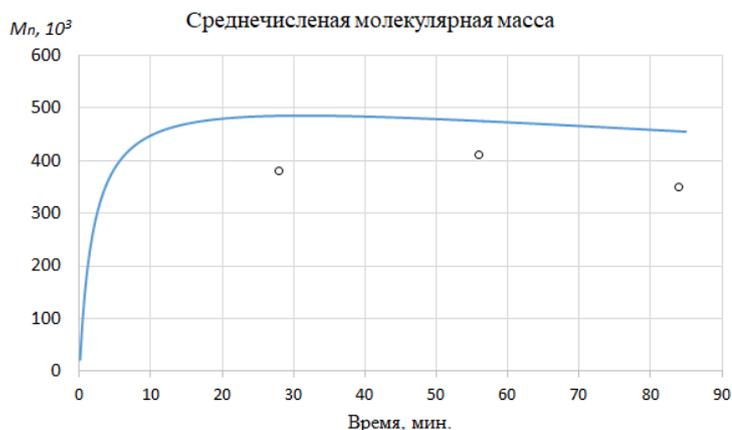


Рис.3.4. Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

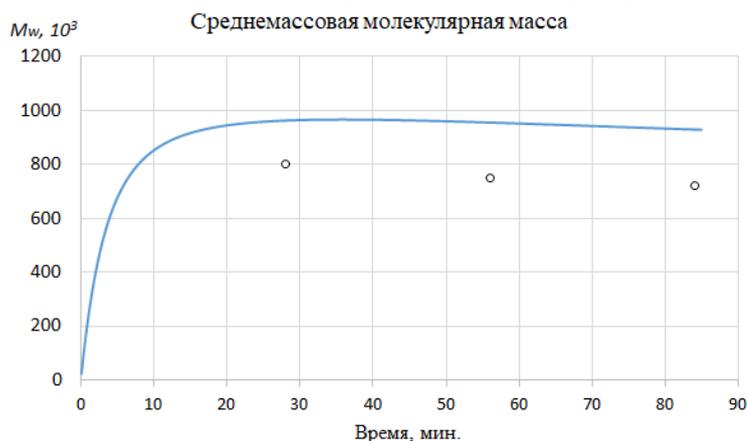


Рис.3.5. Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

После включения стадии передачи цепи на второй тип АОС результаты расчетов стали согласованными с экспериментом (рис.3.6-3.7).

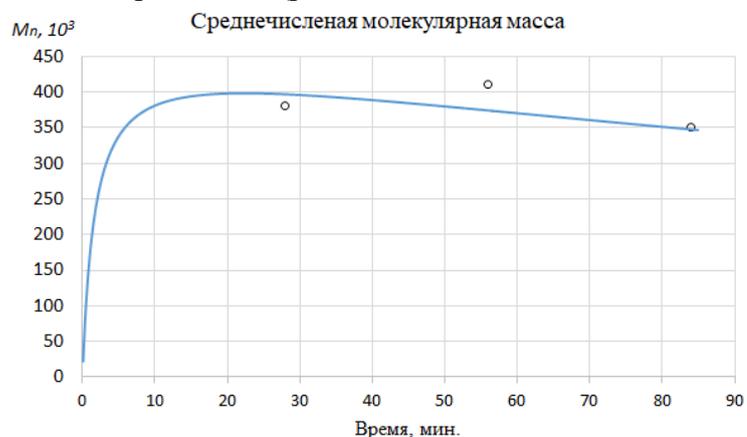


Рис.3.6. Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

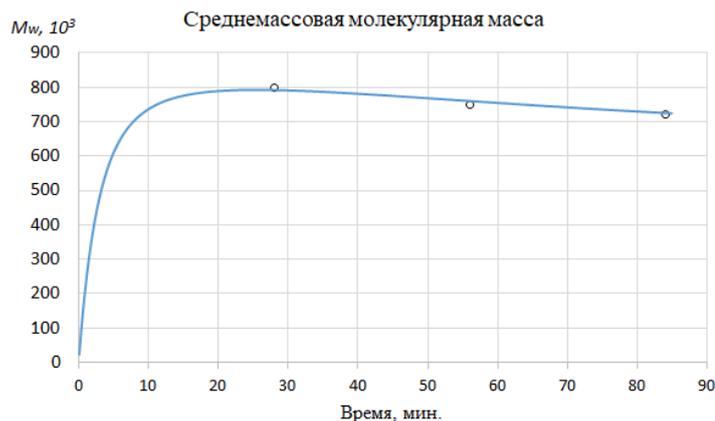


Рис.3.7. Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от времени (линия – результаты вычислений, точки – результаты лабораторного эксперимента)

Таким образом, анализируя результаты проведенных вычислительных экспериментов можно отметить, что корректное математическое описание технологического процесса получения полиизопрена на неодимсодержащей каталитической системе возможно лишь с учетом стадии передачи полимерной цепи как на ТИБА, так и на ДИБАГ (в случае наличия обоих типов АОС в системе).

В п.3.3. разработано математическое описание процесса полимеризации изопрена в каскаде реакторов. Поскольку режим реального действующего производства подразумевает непрерывный режим ведения процесса, то построенная математическая модель была модифицирована на случай описания процесса в каскаде полимеризаторов. В связи с этим кинетическое описание процесса было дополнено макрокинетическим модулем.

В рамках действующего производства полимеризаторы относятся к реакторам идеального смешения. Поскольку речь идет о непрерывном процессе, то рассматриваемые реактора будет правильнее охарактеризовать как реакторы идеального смешения непрерывного действия (РИСНД). Для реакторов идеального смешения имеются рекуррентные соотношения между моментами ММР:

$$\theta \frac{dm_j^{(k)}}{dt} = m_j^{(k-1)} - m_j^{(k)} + \theta \left(\frac{dm_j^*}{dt} \right)^{(k)}.$$

Модифицировав последнее выражение, получим соотношение, позволяющее расширить систему дифференциальных уравнений

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)},$$

где $\theta^{(k)}$ - время нахождения реакционной смеси в k -том реакторе каскада, а вид $\bar{R}_y^{(k)}$ определяется принятым кинетическим модулем. Таким образом, получаемая система дифференциальных уравнений позволит описать процесс получения полиизопрена в присутствии модифицированных каталитических систем в масштабах реального действующего непрерывного производства.

В п.3.4 описан используемый в работе программный комплекс для моделирования процесса полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии различных каталитических систем, а именно, структура и функциональное назначение программного продукта, интерфейс программы и этапы ее работы.

ВЫВОДЫ

1. С использованием метода моментов разработана математическая модель непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы Циглера-Натта в условиях модификации в турбулентных потоках. Математическая модель позволяет получать качественные и количественные характеристики процесса полимеризации изопрена. Установлены закономерности синтеза полимера при переходе от периодического к непрерывному режиму процесса, а именно, при переходе от периодического к непрерывному режиму процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы, модифицированной в турбулентных потоках, ширина молекулярно-массового распределения, выражаемая значением полидисперсности, не претерпевает значительных изменений, что может косвенно подтвердить отсутствие изменений в характере полицентровости при масштабировании процесса от периодического к непрерывному режиму.

2. Несмотря на различную природу атома переходного металла и, как следствие реакцию способность связи Ti(Nd)-C, по которой происходит рост макроцепи, а также композиционный состав многокомпонентного катализатора, полимеризация изопрена преимущественно протекает на активных центрах одного типа ($\ln M = 13.4$). Этот тип центров для титановых и неодимовых катализаторов имеет одинаковую вероятность ограничения роста цепей, несмотря на существенные различия в рабочих концентрациях катализатора ($C_{Ti} = 5$ ммоль/л и $C_{Nd} = 0.7$ ммоль/л) и мольном соотношении катализатор/сокатализатор ($TiCl_4/ТИБА = 1/1$, $NdCl_3/ТИБА = 1/13$). Воздействовать на кинетическую неоднородность каталитических систем можно за счет гидродинамического воздействия как на предварительно полученный микрогетерогенный катализатор (TiCl₄-ТИБА), так и на исходный микрогетерогенный компонент каталитической системы (NdCl₃·nИПС).

3. Показано, что одним из важнейших условий формирования высокоактивного моноцентрового неодимового катализатора для синтеза узкодисперсного цис-1,4-полиизопрена является использование суспензии сольвата хлорида неодима с размерами частиц около 100 нм и содержанием изопропилового спирта до 3 моль/моль NdCl₃. Это определяет необходимость модификации суспензии сольвата хлорида неодима в турбулентных потоках в качестве подготовительного этапа перед взаимодействием с алюминийорганической компонентой. Использование трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции для многократного гидродинамического воздействия на суспензию хлорида неодима обеспечивает формирование основных фрагментов будущего активного центра в условиях близких к гомогенным.

4. Использование малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата для модификации титанового катализатора в производстве синтетического изопренового каучука приводит к снижению дозировки катализатора в расчете на мономер с 0,27 до 0,23 % мас. с одновременным увеличением выхода полимера с 59,3% до 68,5%. Гидродинамическое воздействие на катализатор, расходуемый в непрерывной схеме полимеризации изопрена, обеспечивает стабильные технологические показатели производства и качество полимера в условиях периодического способа приготовления различных партий каталитической системы.

5. Средствами математического моделирования для процесса полимеризации изопрена на каталитической системе NdCl₃·nИПС-ТИБА-ПП установлено, что триизобутилалюминий, присутствующий в составе каталитического комплекса, также оказывает влияние на обрыв цепи. Данное влияние происходит, несмотря на присутствие в системе диизобутилалюминийгидрида. Следовательно, при описании кинетического механизма необходимо учитывать возможные переносы полимерной цепи как на молекулы ТИБА, так и на ДИБАГ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus:

1. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №6. С. 967-971 (Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Zakharova E.M., Nasyrov I.Sh., Zhavoronkov D.A. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production // Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, V. 86, №. 6, P. 909-913).

2. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // Химическая физика. 2015. Т. 34, №3. С.69-75 (Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Berlin A.A., Nasyrov I.Sh., Zhavoronkov D.A., Zakharova E.M. Kinetic Inhomogeneity of Titanium- and Neodymium-Based Catalysts for the Production of cis-1,4-Polyisoprene // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2015, Vol. 9, No. 2, pp. 300-305).

3. Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Захаров В.П., Захарова Е.М. Оценка технологической эффективности использования трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления титанового катализатора в производстве изопренового каучука // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 6. С. 802-807 (Nasyrov I.S., Zhavoronkov D.A., Faizova V.Y., Zakharov V.P., Zakharova E.M. Evaluation of the efficiency of using a tubular turbulent apparatus in the step of titanium catalyst preparation in isoprene rubber production // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Т. 89. № 6. С. 960-964).

4. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А., Захаров В.П., Захарова Е.М. Сравнение лабораторных и промышленных данных по конверсии мономера при полимеризации изопрена // Каучук и резина. 2017. № 1. С. 6-9.

5. Жаворонков Д.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Захаров В.П. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем // Вестник Башкирского университета. 2018. Т.23. №4. С.1079-1083.

Патенты РФ:

1. Жаворонков Д.А., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Петрунина А.В., Фаизова В.Ю., Хайруллин И.И. Способ получения спиртового сольвата хлорида неодима // Патент на изобретение RUS 2468995 07.06.2011.

2. Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Петрунина А.В. Способ получения цис-1,4-полиизопрена // Патент РФ № 2539655. Заявка от 29.07.2013. Оpubл. 20.01.2015. Бюл. №2.

3. Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захаров В.П., Захарова Е.М. Способ получения титанового катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и цис-1,4-изопреновый каучук, полученный на этом катализаторе // Заявка № 2017109455/04 (016551) от 07.04.2017.

Публикации в материалах конференций различного уровня:

1. Захаров В.П., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Захарова Е.М. Модификация титановых и неодимовых катализаторов синтеза 1,4-цис-полиизопрена в турбулентном аппарате // «Каучук и резина – 2014: традиции и новации». Материалы докладов IV Всероссийской конференции. 2014. С. 29-30.

2. Захаров В.П., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. Опыт использования турбулентных аппаратов в производстве синтетического каучука // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. 2016. С. 275.

3. Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Захарова Е.М., Захаров В.П. Использование трубчатых турбулентных аппаратов для приготовления титановых и неодимовых катализаторов синтеза 1,4-цис-полиизопрена // «Современное состояние и

перспективы инновационного развития нефтехимии», материалы IX международной научно-практической конференции. 2016. С. 74.

4. Miftakhov E.N., Zhavoronkov D.A., Mustafina S.A. Research of compositional heterogeneity of copolymerization product of butadiene and styrene by the way of math modeling // International Conference Dedicated to the 90th Anniversary of Academician Azad Mirzajanzade. Baku, Azerbaijan. 2018. pp.613-615.

5. Мифтахов Э.Н., Жаворонков Д.А., Мустафина С.А. О решении обратной кинетической задачи процесса полимеризации изопрена в присутствии различных каталитических систем // Тезисы докладов V Международной конференции «Функциональные пространства. Дифференциальные операторы. Проблемы математического образования», посвящённая 95-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН, академика Европейской академии наук Л.Д. Кудрявцева, Москва, РУДН, 2018. С.282-283.

6. Жаворонков Д.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Захаров В.П. Исследование методом математического моделирования характеристик продукта полимеризации изопрена в присутствии модифицированных неодимовых каталитических систем // Материалы докладов XXIV научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технологии». 2019. С.28-31.

Автор выражает искреннюю признательность:

д.х.н., проф. Захарову В.П. – за неоценимую поддержку и помощь в обсуждении результатов исследований,

к.ф.-м.н., доц. Мифтахову Э.Н. – за предоставленную возможность использования авторского программного комплекса при проведении вычислительных экспериментов,

д.ф.-м.н., проф. Мустафиной С.А. – за консультации и поддержку на всех этапах диссертационного исследования.

Жаворонков Дмитрий Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОПРЕНА НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ
ПОТОКАХ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук