

УДК 519.245

Статистический подход к моделированию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии

© Т. А. Михайлова¹, С. А. Мустафина²

Аннотация. В работе рассмотрен статистический подход к моделированию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом. Описан алгоритм, в основе которого лежит метод Монте-Карло. Математическая модель позволяет проводить расчет молекулярно-массового распределения сополимера в любой момент времени, а также предсказывать значения основных молекулярных характеристик в зависимости от конверсии.

Ключевые слова: сополимеризация, бутадиен, стирол, молекулярно-массовое распределение, метод Монте-Карло

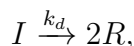
1. Введение

Производство полимерных материалов занимает одну из ведущих позиций в современной химической промышленности. Значительная часть производимых в настоящее время синтетических каучуков представляют собой бутадиен-стирольный сополимер, чем объясняется широкий интерес к вопросам моделирования процессов сополимеризации. При описании математических моделей со стороны понимания химических особенностей условно выделяются кинетический и статистический подходы. Кинетический метод моделирования может быть успешно использован для расчета усредненных молекулярных характеристик[1]. Для исследования структуры сополимера большой интерес представляет статистический подход, который несет в себе метод Монте-Карло, представляющий собой численный метод решения математических задач при помощи моделирования случайных величин.

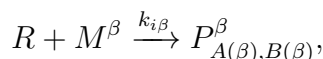
2. Алгоритм статистического подхода к моделированию

В основе данного подхода лежит имитация роста каждой макромолекулы и отслеживание процессов, происходящих с ней, что позволяет накапливать информацию о составе и длине образующихся цепей сополимера. Идея статистического подхода к моделированию основана на методе, предложенном в 1977 году американским физиком Gillespie[2]. Опишем алгоритм в виде последовательности шагов.

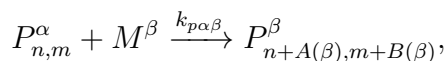
Шаг 1. Выпишем кинетическую схему процесса сополимеризации: распад инициатора



иницирование активных центров



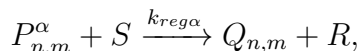
рост цепи



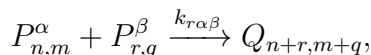
¹ Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; T.A.Mihailova@yandex.ru.

² Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; Mustafina_SA@mail.ru.

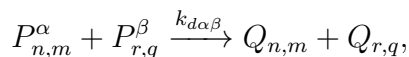
передача цепи



обрыв цепи рекомбинацией



обрыв цепи диспропорционированием



где $\alpha, \beta = \overline{1, 2}$; M^1, M^2 – мономеры первого и второго типа; $P_{n,m}$ и $Q_{n,m}$ – соответственно активные и неактивные цепи полимера длиной $m+n$, состоящие из n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 ; $k_i, k_p, k_{reg}, k_d, k_r$ – константы элементарных стадий инициирования, роста, передачи цепи, диспропорционирования и рекомбинации соответственно; $A(\beta) = \{1, \text{если } \beta = 1; \text{иначе } 0\}$.

Шаг 2. Преобразуем константы скоростей элементарных реакций:

$\tilde{k} = k$ для реакций первого порядка;

$\tilde{k} = \frac{k}{V \cdot N_A}$ для реакций второго порядка (V – объем реакционной смеси, N_A – число Авогадро).

Шаг 3. Вычислим скорость каждой реакции:

$$R_i = \tilde{k}_i \cdot X_A \cdot X_B,$$

где \tilde{k}_i – константа, определяющая скорость i -й реакции, в которой участвуют реагенты A и B ; X_A, X_B – концентрации реагентов (количество молекул).

Посредством их суммирования получим общую скорость реакции:

$$R_{sum} = R_1 + R_2 + \dots + R_n,$$

где n – число элементарных реакций, образующих кинетическую схему процесса.

Шаг 4. Вычислим вероятность осуществления каждой реакции в данный момент времени:

$$p_i = \frac{R_i}{R_{sum}}, i = 1..n.$$

Очевидно, что $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Шаг 5. Сгенерируем равномерно распределенное случайное число r на отрезке от 0 до 1 и подберем такое значение k , чтобы имело место неравенство:

$$\sum_{i=1}^{k-1} p_i < r < \sum_{i=1}^k p_i.$$

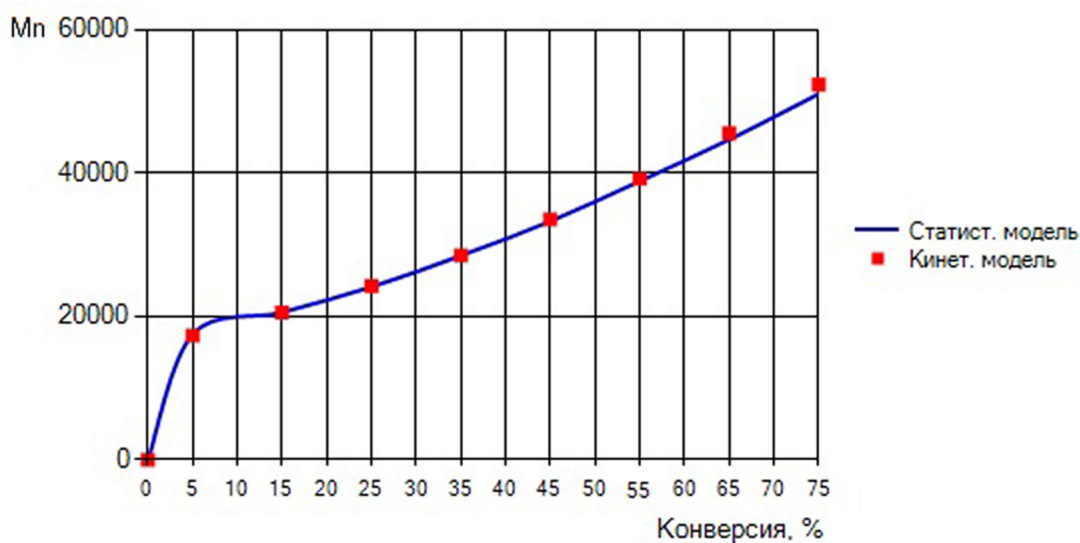
Следовательно, в результате имитационного выбора должна произойти реакция под индексом k .

Шаг 6. Продолжая рассуждения, аналогичным образом выстроим всю схему проведения реакции.

3. Результаты и выводы

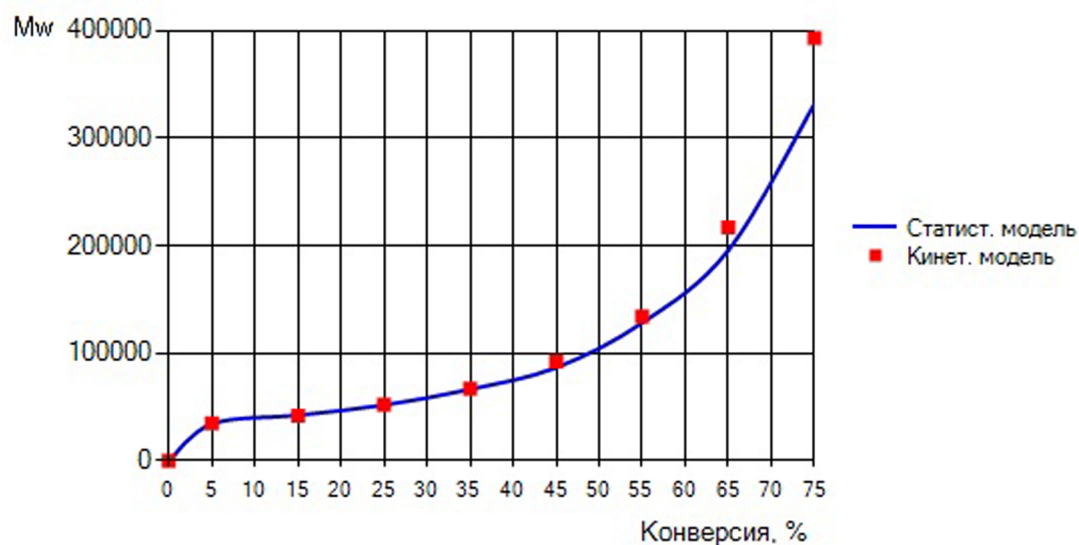
Алгоритм был использован при моделировании процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом в реакторе до конверсии мономеров 75%. При моделировании использовалась следующая рецептура: объем реакционной смеси – 3 т., дозировка бутадиена – 70 мас.ч., дозировка стирола – 30 мас.ч., дозировка инициатора (гидроперекись пинана) – 0.048 мас.ч., дозировка регулятора (трет-додецил меркаптан) – 0.28 мас.ч., рабочий объем полимеризатора – 10.8 м³.

Построенная модель позволяет исследовать свойства продукта сополимеризации и предсказывать значения молекулярных характеристик сополимера. Полученные значения среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы показали удовлетворительное согласование с результатами, полученными из кинетической модели процесса (рис. 3.1, рис. 3.2) [3].



Р и с у н о к 3.1

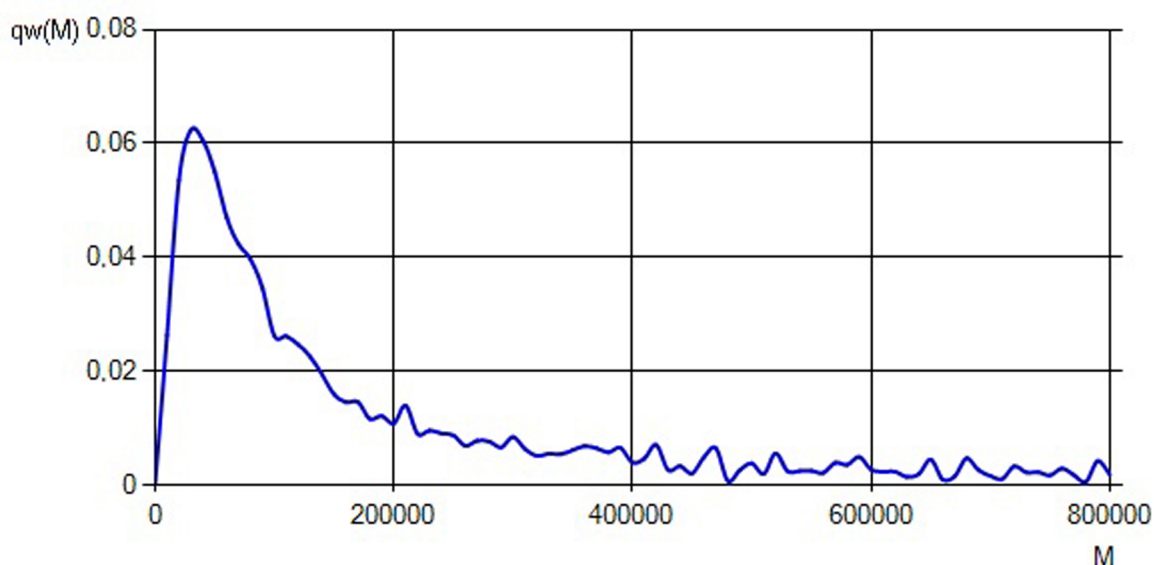
Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы от конверсии



Р и с у н о к 3.2

Зависимость значений среднemasовой молекулярной массы от конверсии

Так как в любом образце полимера присутствуют макромолекулы разных размеров, то для оценки качества получаемого продукта важное значение представляет картина молекулярно-массового распределения, демонстрирующая соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы. На рис. 3.3 представлена кривая весового молекулярно-массового распределения сополимера при конверсии 75%, которая представляет собой зависимость между молекулярной массой и массовой долей фракций полимера. Ширина пика кривой соответствует полидисперсности полимера. Молекулярно-массовое распределение является узким, т.е. в сополимере преобладает фракция с определенной молекулярной массой. В рассматриваемом примере наблюдается преобладание фракции с молекулярной массой около $5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$. Пик кривой соответствует значению среднечисленной молекулярной массы сополимера.



Р и с у н о к 3.3

Молекулярно-массовое распределение сополимера

Таким образом, рассмотренный в работе статистический подход позволяет провести исследование свойств продукта сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии, в частности проведение расчета молекулярно-массового распределения и прогнозирование зависимостей изменения основных молекулярных характеристик сополимера от конверсии в любой момент времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подвальный С. Л., *Моделирование промышленных процессов полимеризации*, Химия, М., 1979.
2. Gillespie D., “Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions”, *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, № 81(25), 2340–2361.
3. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш. Мустафина С. А., “Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом”, *Вестник Башкирского университета*, 2011, № 1, 21–24.

Statistical approach to the Emulsion-type Butadiene-Styrene Copolymerization process

© Т. А. Mikhailova³, S. A. Mustafina⁴

Abstract. Statistical approach to the modelling of butadiene-styrene copolymerization process has been considered in the paper. The algorithm, which is based on the Monte-Carlo method has been described. The mathematical model allows to carry out the calculation of copolymer’s molecular-weight distribution for different instants and predict copolymer’s molecular characteristics depending on conversion.

Key Words: copolymerization, butadiene, styrene, molecular weight distribution, Monte Carlo method.

³ Post-Graduate Student of Mathematical Modelling Chair, Bashkir State University, Sterlitamak; T.A.Mihailova@yandex.ru.

⁴ Head of Mathematical Modelling Chair, Bashkir State University, Sterlitamak; Mustafina_SA@mail.ru.