

УДК 517.977.5

Исследование размер-состав распределения продукта сополимеризации бутадиена со стиролом.

© Э. Н. Мифтахов¹, С. А. Мустафина²

Аннотация. В работе построена математическая модель кинетической схемы процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии. Решена прямая задача и исследовано размер-состав распределение сополимера.

Ключевые слова: сополимеризация, кинетическая схема, размер-состав распределение.

1. Кинетическая схема процесса сополимеризации

Производство эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков занимает одно из ведущих мест в промышленности СК. В основе получения сополимеров лежит свободно-радикальный цепной процесс, заключающийся в многократном присоединении молекул мономеров к активным центрам растущей полимерной цепи.

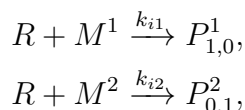
Кинетический метод моделирования полимеризационных процессов заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации всех типов частиц, участвующих в процессе. При построении модели сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии будем считать, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевой звена [1]. Рассмотрим по четыре элементарных реакции роста и обрыва цепи с участием двух мономеров M^1 и M^2 и двух типов растущих цепей, отличающихся природой концевой звена. Тогда кинетическую схему сополимеризации бутадиена со стиролом можно описать в виде следующих стадий:

1. Иницирование. На стадии иницирования образуются свободные радикалы. Их образование происходит в два этапа. На первом этапе распадаются молекулы инициатора (I), содержащиеся в исходной смеси:



где k_d - константа скорости распада инициатора, R - иницирующий (первичный) радикал.

На втором этапе иницирования в результате взаимодействия первичного радикала и мономеров M^1 и M^2 образуются мономерные радикалы, отличающиеся природой концевой звена:

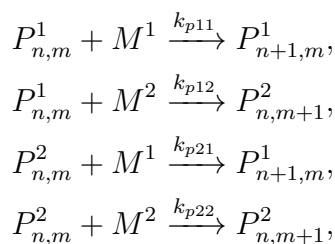


где k_i - константа скорости реакции иницирования.

¹Аспирант Стерлитамакской государственной педагогической академии им.Зайнаб Бишевой, г. Стерлитамак; promif@mail.ru.

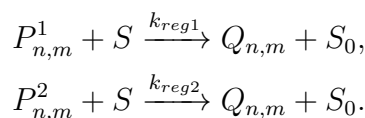
²Заведующая кафедрой математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академии им.Зайнаб Бишевой, г. Стерлитамак; mustafina_sa@mail.ru

2. Рост цепи:

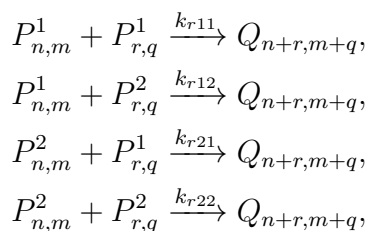


где k_p - константа скорости реакции роста цепи, $P_{n,m}$ - активная ("растущая") цепь сополимера длиной $n + m$, содержащая n звеньев мономера M^1 и m звеньев мономера M^2 .

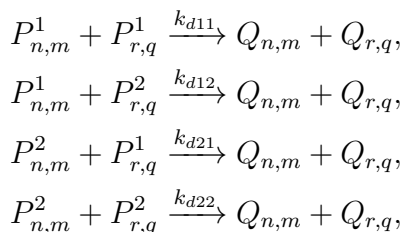
3. Передача цепи в результате взаимодействия с регулятором S :



4. Обрыв цепи в результате рекомбинации:



и диспропорционирования:



где k_r, k_d - константы скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования.

2. Решение прямой задачи

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции, получим бесконечную (порядка 10^6) систему нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс сополимеризации бутадиена со стиролом. Существует различные подходы к решению полученной системы, один из которых предлагает использование прямых численных методов решения такого рода систем, однако даже с помощью современных ЭВМ расчет может занять довольно длительное время.

Один из методов, нашедших широкое применение в последнее время, является метод моментов [2], позволяющий перейти от бесконечной системы дифференциальных уравнений к конечной [3]. Кроме того, систему можно существенно упростить за счет принятия

следующих допущений: 1) скорость изменения концентраций радикалов в системе много меньше скорости их образования и гибели, т.е. в полимеризационной системе устанавливается квазистационарность по радикалам (принцип квазистационарности); 2) реакционная способность макрорадикала не зависит от его длины (принцип Флори).

На основе решения системы строится кривая молекулярно-массового распределения (ММР). Для анализа усредненных характеристик ММР вводятся понятия моментов активных:

$$\begin{aligned}\psi_k^{M^1} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nw_a + mw_b)^k P_{n,m}^1, \\ \psi_k^{M^2} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nw_a + mw_b)^k P_{n,m}^2,\end{aligned}\tag{2.1}$$

и неактивных цепей:

$$\psi_k^Q = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nw_a + mw_b)^k Q_{n,m},\tag{2.2}$$

где $k = 0, 1, \dots, \infty$; w_a, w_b - молекулярные массы, участвующих в сополимеризации мономеров M^1 и M^2 . На основании моментов рассчитываются среднечисленная M_n и среднемассовая M_w молекулярные массы:

$$\begin{aligned}M_n^Q &= \frac{\psi_1^Q}{\psi_0^Q}, \\ M_w^Q &= \frac{\psi_2^Q}{\psi_1^Q}.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Выражения для моментов активных цепей получим в явном виде с использованием производящих функций вида [4]:

$$\begin{aligned}G(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nw_a + mw_b} P_{n,m}^1, \\ F(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nw_a + mw_b} P_{n,m}^2.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Применяя численный метод Адамса-Мултона для конечной системы дифференциальных уравнений, получим зависимость расхода реагентов, а также значений моментов неактивных цепей от времени [5], которые используются для расчета усредненных молекулярных характеристик по формулам (2.3).

3. Химический размер и состав макромолекул

Поскольку рассматриваемый процесс является сополимеризационным с участием двух мономеров (бутадиен, стирол), то важно уметь прогнозировать состав сополимера и распределение звеньев в цепи. Это обусловлено тем, что свойства сополимеров в большей степени определяются именно составом и распределением звеньев того или иного мономера, т.е. композиционной неоднородностью. На композиционную неоднородность существенное влияние оказывают активности мономеров и различные физические факторы.

Если взять произвольную молекулу сополимера, то охарактеризовать ее можно заданием чисел m и n , входящих в нее мономерных звеньев M^1 и M^2 . Эти числа рассматривают как компоненты некоторого вектора I , характеризующего химический размер $l = m + n$ и состав $\zeta_1 = m/l$, $\zeta_2 = n/l$ молекулы.

Помимо полученного выше ММР, для сополимеров важное значение приобретает размер-состав распределение (РСР) [6], числовое или весовое. Числовое РСР $f_N(I)$ равно доле молекул в образце полимера, характеризуемого вектором I . Весовое РСР $f_W(I)$ равно доле всех звеньев в этих молекулах. Последнее определяется соотношением:

$$f_W(I) = f_W(l)W(l|\zeta), \quad (3.1)$$

где $f_W(l)$ - распределение по размеру, $W(l|\zeta)$ - фракционное композиционное распределение.

Для получения РСР продуктов сополимеризации, имеющих в реакционной среде при заданной конверсии p , следует усреднить мгновенное РСР по p :

$$\langle f_W(l, \zeta) \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p f_W(l; p') W(l|\zeta; p') dp'. \quad (3.2)$$

В силу того, что продукт сополимеризации имеет высокий молекулярный вес, основная часть мономерных звеньев будет входить в состав достаточно длинных цепей. В рамках этого приближения пренебрегают мгновенной составляющей композиционного распределения по сравнению с его конверсионной составляющей. РСР факторизуется на произведение распределений по размеру и составу:

$$\langle f_W(l, \zeta) \rangle = f_W(l; p') \langle f_W(\zeta; p) \rangle. \quad (3.3)$$

Первое из них описывается выражением:

$$f_W(l) = \left[\frac{(1-\lambda)l}{2} \theta + \lambda \right] \theta^2 l e^{-\theta l}, \quad (3.4)$$

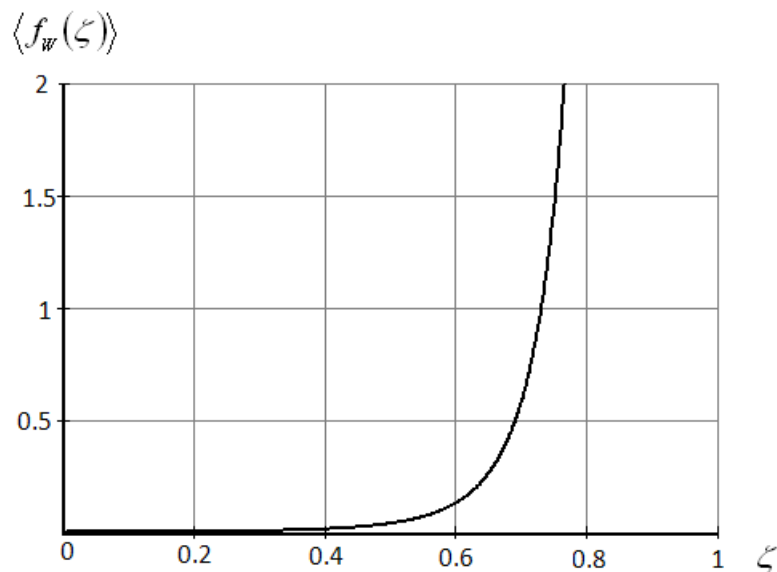
где λ - доля радикалов, гибнущих по механизму диспропорционирования, а параметры берутся при том значении конверсии, где мгновенный состав сополимера X равен ζ . Второе распределение имеет вид:

$$\langle f_w(\zeta, p) \rangle = \frac{1}{p} \left| \frac{dX}{dp} \right|_{X=\zeta}^{-1}. \quad (3.5)$$

Для построения распределения (3.5) используется зависимость мгновенного состава сополимера X от конверсии p в параметрическом виде:

$$X = X(x), x = x(p), \quad (3.6)$$

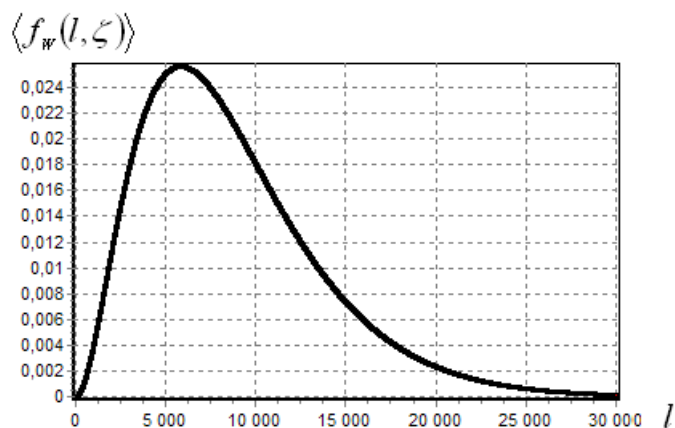
где x представляет собой мольную долю мономеров.



Р и с у н о к 3.1

Кривая композиционного распределения продуктов бинарной сополимеризации бутадиена со стиролом, полученных при конверсии 70%.

Найденное распределение (3.5) при конверсии 70% имеет вид, изображенный на рисунке 3.1. Распределение продуктов сополимеризации по размеру и составу изображено на рисунке 3.2.



Р и с у н о к 3.2

Распределение продуктов сополимеризации бутадиена со стиролом по размеру и составу при конверсии 70%.

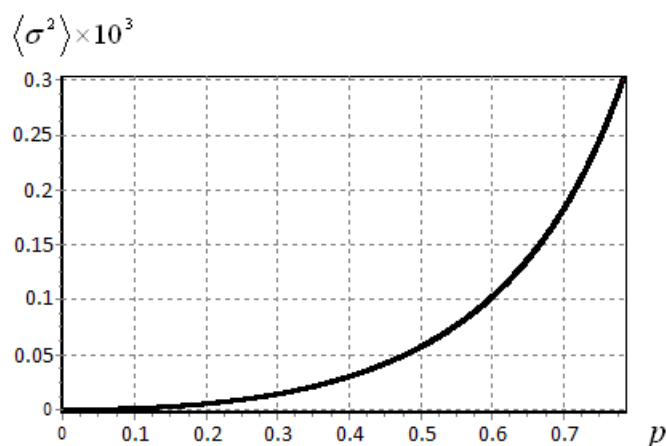
В целях повышения качества продукта сополимеризации важно знать условия сополимеризации, при которых могут образовываться неоднородные по составу продукты, чтобы избежать нежелательной композиционной неоднородности. Количественной характеристикой этой неоднородности служит дисперсия композиционного распределения:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p \sigma^2(p') dp' = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (3.7)$$

где $\langle X \rangle$ представляет собой средний состав, полученный путем усреднения его мгновенного значения X по всем степеням превращения p' , меньшим p :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p X dp' \quad (3.8)$$

Для нахождения значений дисперсии композиционного распределения, выражаемой в виде разности двух интегралов, был применен численный метод Рунге-Кутты 4-го порядка точности. Полученная конверсионная зависимость приведена на рисунке 3.3. Дисперсия возрастает в ходе сополимеризации, достигая в правой точке (конверсия более 70%) своего наибольшего значения.



Р и с у н о к 3.3

Конверсионная зависимость дисперсии композиционного распределения продуктов сополимеризации бутадиена со стиролом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Издательский центр "Академия", 2003. – 368 с.
2. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
3. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Математическая модель процесса эмульсионной сополимеризации. //Обозрение прикладной и промышленной математики, 2010, – Т. 5.
4. Мифтахов Э.Н., Насырова Л.И. Математическое моделирование технологической схемы процесса сополимеризации. //Труды Средневолжского математического общества, Саранск, – 2010, – Т. 12, № 3. – С. 127-131
5. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом. Башкирский химический журнал, – 2011, – Т. 16, № 1.
6. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, – 2000. – 192 с.

Investigation of the size-composition distribution of the product of copolymerization of butadiene with styrene.

© E. N. Miftakhov³ S. A. Mustafina⁴

Abstract. In this paper, a mathematical model of the kinetic scheme of the copolymerization of butadiene and styrene in emulsion. Solved the direct problem and made analysis of the size-composition distribution of the copolymer.

Key Words: copolymerization, kinetic scheme, size-composition distribution.

³Post-graduate student, Sterlitamak Teacher Training Academy after Z. Biyisheva, Sterlitamak; promif@mail.ru.

⁴Head of Chair of Mathematical Modelling, Sterlitamak Teacher Training Academy after Z. Biyisheva, Sterlitamak; mustafina_sa@mail.ru