

Э. Н. Мифтахов, С. А. Мустафина, И. Ш. Насыров

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Ключевые слова: сополимеризация, каучук, эмульсия.

Исследован химический процесс производства промышленных эмульсионных синтетических каучуков, протекающий по свободнорадикальному цепному механизму. При построении математической модели использован кинетический подход. Решена прямая задача прогнозирования основных свойств получаемого продукта и обратная задача уточнения кинетических параметров, характеризующих скорость реакций обрыва цепи по механизмам диспропорционирования и рекомбинации. С уточненными значениями кинетических параметров проведено исследование химического размера и состава макромолекул.

Keywords: copolymerization, rubber, emulsion.

The chemical process of industrial production of synthetic rubber emulsion flowing through the free radical chain mechanism. In the construction of the mathematical model used in the kinetic approach. The direct problem is solved predict the fundamental properties of the product obtained and the inverse refinement of the kinetic parameters characterizing the reaction rate of chain termination by disproportionation and recombination mechanisms. With the improved value of the kinetic parameters of a study of the chemical composition and size of macromolecules.

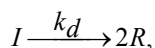
## Введение

Изучение процессов и аппаратов в масштабах промышленного производства является сложным и длительным. Поэтому все большее применение находят методы математического моделирования технологических процессов, позволяющие решать задачи прогнозирования и оптимизации производства. В основе производства промышленных эмульсионных синтетических каучуков лежит сложный химический процесс, протекающий по свободнорадикальному цепному механизму[1]. Создание автоматизированных программ моделирования способны решать задачи оптимизации, как на стадии разработки, так и на стадии эксплуатации производственных технологических процессов.

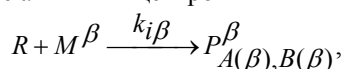
При описании математической модели процессов сополимеризации, в условиях понимания химических особенностей, логично использовать кинетический подход, когда на основании известных элементарных стадий, описывающих процесс, составляется кинетическая схема. На основании получаемой схемы выписывается система дифференциальных уравнений, и решаются прямая и обратные задачи[2].

## Построение кинетической модели и решение прямой и обратной задач

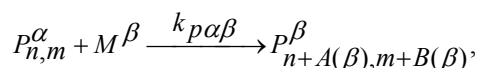
Предположив, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевой звена, кинетическая схема процесса сополимеризации бутадиена со стиролом может быть описана в виде следующего набора элементарных стадий: распад инициатора



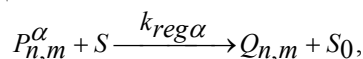
иницирование активных центров



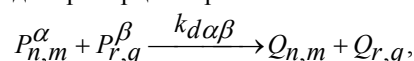
рост цепи



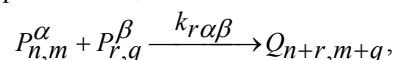
передача цепи



обрыв цепи диспропорционированием



обрыв цепи рекомбинацией



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  $m$  звеньев мономера  $M^1$  и  $n$  звеньев мономера  $M^2$ ;  $k_i, k_p, k_{reg}, k_d, k_r$  - константы элементарных стадий иницирования, роста, передачи цепи, диспропорционирования и рекомбинации соответственно;  $A(\beta) = \{1, \text{ если } \beta = 1; \text{ иначе } 0\}$ ;  $B(\beta) = \{1, \text{ если } \beta = 2; \text{ иначе } 0\}$ .

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор столбец скоростей реакции получим практически бесконечную (порядка  $10^6$ ) систему нелинейных дифференциальных уравнений (1), описывающую процесс сополимеризации бутадиена со стиролом, для решения которой можно использовать различные математические подходы, основанные на допущениях, несущественно влияющих на полученные результаты. Задача решения данной системы дифференциальных уравнений и восстановления зависимостей молекулярных характеристик от времени представляет собой прямую задачу. Ее решение позволяет прогнозировать основные молекулярные

характеристики получаемого продукта в зависимости от варьирования исходных условий проведения процесса. Поскольку константы скоростей отдельных стадий отличаются на несколько порядков, то для численного решения получившейся системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающей процесс сополимеризации бутадиена со стиролом, целесообразно использовать неявные методы решения[3]. Вид полученной системы (1):

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -k_d I, \\ \frac{dM^1}{dt} = -k_{p11} M^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p21} M^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\ \frac{dM^2}{dt} = -k_{p12} M^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p22} M^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\ \frac{dS}{dt} = -k_{reg1} S \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{reg2} S \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\ \frac{dP_{n,m}^1}{dt} = k_{p11} M^1 (P_{n-1,m}^1 - P_{n,m}^1) + k_{p21} P_{n-1,m}^2 M^1 - \\ - k_{p12} P_{n,m}^1 M^2 - (k_{r11} + k_{d11}) P_{n,m}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - \\ - (k_{r12} + k_{d12}) P_{n,m}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 - k_{reg1} S P_{n,m}^1, \\ \frac{dP_{n,m}^2}{dt} = k_{p22} M^2 (P_{n,m-1}^2 - P_{n,m}^2) + k_{p12} P_{n,m-1}^1 M^2 - \\ - k_{p21} P_{n,m}^2 M^1 - (k_{r21} + k_{d21}) P_{n,m}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - \\ - (k_{r22} + k_{d22}) P_{n,m}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 - k_{reg2} S P_{n,m}^2, \\ \frac{dQ_{n,m}}{dt} = (k_{d11} P_{n,m}^1 + k_{d21} P_{n,m}^2) \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 + \\ + (k_{d12} P_{n,m}^1 + k_{d22} P_{n,m}^2) \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 + \\ + \frac{k_{r11}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 P_{n-r,m-q}^1 + \\ + \frac{k_{r12}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 P_{n-r,m-q}^2 + \\ + \frac{k_{r21}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 P_{n-r,m-q}^1 + \\ + \frac{k_{r22}}{2} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 P_{n-r,m-q}^2 + \\ + k_{reg1} S P_{n,m}^1 + k_{reg2} S P_{n,m}^2. \end{cases}$$

Для решения прямой задачи используется целый набор кинетических параметров, характеризующих скорость протекания соответствующих стадий. Однако не все найденные значения соответствуют условиям и механизму процесса эмульсионной сополимеризации при заданной температуре. Потому для уточнения некоторых кинетических параметров (а именно, констант скоростей реакций обрыва цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования) проводилось решение обратной задачи. При наличии действующей модели

сополимеризационного процесса для решения обратной задачи кинетики сополимеризации удобнее всего использовать "метод прямой задачи". Подход заключается в том, что при решении прямой задачи рассчитываются молекулярные характеристики для предполагаемой кинетической схемы процесса и полученные результаты сопоставляются с соответствующими экспериментальными данными.

В качестве источника решения обратной задачи используется соответствие расчетных значений характеристической вязкости и конверсии с соответствующими экспериментальными данными, т.е. тех характеристик процесса и свойств полимера, которые могут быть удовлетворительно описаны действующей моделью. Задача сводится к нахождению минимума функционалов соответствия модельных и экспериментальных значений и решается в 3 этапа.

Этап 1. Аппроксимация конверсионной зависимости. Для расчета конверсии используются уравнения системы, характеризующие скорость изменения концентраций мономеров  $M^1$  и  $M^2$ .

$$\begin{aligned} \frac{dM^1}{dt} &= -k_{p11} M^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p21} M^1 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \\ \frac{dM^2}{dt} &= -k_{p12} M^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 - k_{p22} M^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где концентрации активных цепей рассчитываются с применением гипотезы квазистационарности

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1 = \sqrt{\frac{2k_d I}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})}}, \quad (3)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^2 = \beta \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m}^1. \quad (4)$$

Тогда идентификация неизвестных кинетических параметров в виде соотношения (3) осуществляется путем минимизации функционала следующего вида:

$$H(z) = \sum_{j=1}^p \left( Konv_j^{ex.} - Konv_j^{calc.} \right)^2, \quad (5)$$

$$z = \frac{2k_d I}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})}, \quad (6)$$

где  $Konv_j^{ex.}$  - значения конверсии, определенные в ходе эксперимента,  $Konv_j^{calc.}$  - расчетные значения конверсии.

Этап 2. Аппроксимация значений характеристической вязкости. Путем аппроксимации конверсионной зависимости было найдено отношение

$$\frac{k_d}{(k_{r11} + k_{d11}) + 2\beta(k_{r12} + k_{d12}) + \beta^2(k_{r22} + k_{d22})},$$

которое фиксируется и участвует в дальнейших расчетах. Для расчета значений характеристической вязкости используется зависимость[4]:

$$[\eta] = 5.4 \times 10^{-4} M \bar{\eta}^{0.66}, \quad (7)$$

$$M_{\bar{\eta}}^Q = \frac{1.85}{2} M_{\bar{w}}^Q,$$

где  $M_{\bar{w}}^Q$  - среднемассовая молекулярная масса.

Аппроксимация значений характеристической вязкости представляет собой минимизацию функционала:

$$H(z) = \sum_{j=1}^P \left( [\eta]_j^{ex} - [\eta]_j^{calc} \right)^2, \quad z = (k_r, k_d). \quad (8)$$

где  $[\eta]_j^{ex}$  - значения характеристической вязкости, определенные в ходе эксперимента,  $[\eta]_j^{calc}$  - расчетные значения характеристической вязкости.

Для уточнения кинетических параметров путем минимизации функционалов (4), (8) использовался численный алгоритм метода конфигураций (Хука-Дживса).

Этап 3. Второй этап решения обратной задачи не позволяет получить единственное решение. Для выделения среди множества полученных решений адекватного набора кинетических параметров дополнительно проводился анализ молекулярно-массового распределения (ММР). Для построения ММР использовалось модельное распределение Шульца-Флори, учитывающее возможность реакции передачи цепи в результате взаимодействия с регулятором, где весовое распределение определяется соотношением:

$$q_w(M) = \frac{p\lambda^2}{2-p} M e^{-\lambda M} + \frac{(1-p)\lambda^3}{2-p} M^2 e^{-\lambda M}, \quad (9)$$

где  $\lambda$  - представляет собой статистический параметр ММР, выражаемый в виде отношения скорости обрыва цепи к скорости роста;  $p$  - доля полимерных радикалов, гибнущих по механизму диспропорционирования.

В табл.1 приведены значения кинетических параметров, которые дают наилучшее приближение расчетной кривой ММР к экспериментальным точкам (рис.1).

Рассчитанные кинетические параметры использовались для анализа молекулярно-массового распределения. Полученные результаты показали хорошее согласование с экспериментальными данными, полученными в ЦЗЛ ОАО "Синтез-Каучук" (г.Стерлитамак).

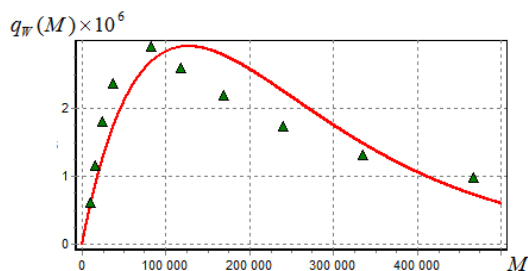


Рис. 1 - Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений весового молекулярно-массового распределения от молекулярной массы

Таблица 1 - Значения кинетических параметров, полученные в ходе решения обратной задачи

|                     |                                                                     |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $k_{r11}$           | $20-30 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$ |
| $k_{r12} = k_{r21}$ | $0-10 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$  |
| $k_{r22}$           | $0-10 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$  |
| $k_{d11}$           | $0-10 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$  |
| $k_{d12} = k_{d21}$ | $0-10 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$  |
| $k_{d22}$           | $0-10 \text{ } \ddot{e}/(\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \ddot{n})$  |

### Исследование химического размера и состава макромолекул

Поскольку рассматриваемый процесс протекает с участием двух молекул мономера (бутадиен, стирол), то огромный интерес представляет изменение состава сополимера, распределения 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 (КН). На КН существенное влияние оказывают активности мономеров и различные физические факторы[5].

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  $\zeta_1 = \frac{m}{l}$ ,  $\zeta_2 = \frac{n}{l}$  молекулы.

Наряду с молекулярно-массовым распределением для сополимеров важное значение приобретает размер-состав распределение (РСР), числовое или весовое. Числовое РСР  $f_N(I)$  равно доле молекул в образце полимера, характеризующегося вектором  $I$ . Весовое РСР  $f_W(I)$  равно доле всех звеньев в этих молекулах. Последнее определяется соотношением:

$$f_W(I) = f_W(l)W(l|\zeta), \quad (10)$$

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

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

$$\langle f_W(l, \zeta) \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p f_W(l; p') W(l|\zeta; p') dp', \quad (11)$$

В силу того, что продукт сополимеризации имеет достаточно высокий молекулярный вес, основная часть мономерных звеньев будет входить в состав достаточно длинных цепей. В рамках этого приближения можно пренебречь мгновенной составляющей композиционного распределения по сравнению с его конверсионной составляющей, РСР

факторизуется на произведение распределений по размеру и составу:

$$\langle f_W(l, \zeta) \rangle = f_W(l; p') \langle f_W(\zeta; p') \rangle. \quad (12)$$

Распределение по размеру, описывается выражением:

$$f_W(l) = \left[ \frac{(1-\lambda)l}{2} \theta + \lambda \right] \theta^2 l e^{-\theta l}, \quad (13)$$

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

$$\langle f_W(\zeta; p') \rangle = \frac{1}{p} \left| \frac{dX}{dp} \right|_{X=\zeta}^{-1}. \quad (14)$$

Для построения последнего распределения используется зависимость мгновенного состава сополимера  $X$  от конверсии  $p$  в параметрическом виде:

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

где  $x$  представляет собой мольную долю мономеров.

Для получения РСР продуктов сополимеризации использовался программный комплекс, применяемый для решения прямой и обратной задачи, но расширенный возможностями численного расчета указанных распределений. Использование написанного программного продукта позволяет проследить динамику изменения РСР.

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

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p \sigma^2(p') dp' = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (15)$$

где  $\langle X \rangle$  представляет собой средний состав (16), полученный путем усреднения его мгновенного значения  $X$  по всем степеням превращения  $p'$ , меньшим  $p$ :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p X dp'. \quad (16)$$

Для нахождения значений дисперсии КР, выражаемой в виде разности двух интегралов, был применен численный метод Рунге-Кутты 4-го порядка [6]. Полученная конверсионная зависимость изображена на рис.2 (конверсия 70%) и рис.3 (конверсия 90%). Таким образом, по приведенным рисункам можно проследить динамику роста дисперсии с ростом конверсии.

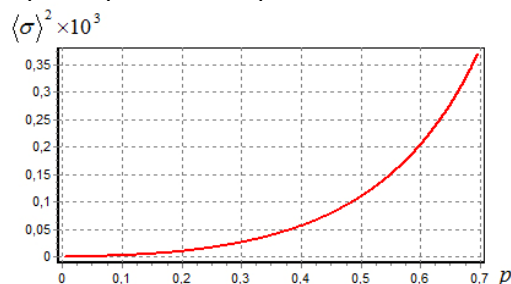


Рис. 2 - Дисперсия композиционного распределения при конверсии до 70%

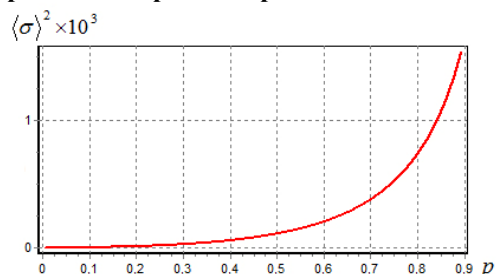


Рис. 3 - Дисперсия композиционного распределения при конверсии до 90%

## Литература

1. С. Л. Подвальный, *Моделирование промышленных процессов полимеризации*. Химия, Москва, 1979. 256 с.
2. Э. Н. Мифтахов, И. Ш. Насыров, С. А. Мустафина, *Вестник Башкирского университета*, **16**, 2, 335–336 (2011).
3. Э. Н. Мифтахов, И. Ш. Насыров, С. А. Мустафина, *Башкирский химический журнал*, **18**, 1, 21–24 (2011).
4. С. Booth, L. R. Beason, J. T. Bailey, *Journal of applied polymer science*, **13**, 116–120 (1961).
5. А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. *Лекции по физической химии полимеров*. Мир, Москва, 2000. 192 с.
6. Э. Н. Мифтахов, С. А. Мустафина, *Вестник УГАТУ. Серия "Управление, вычислительная техника и информатика"*, **15**, 5, 98–104 (2011)

© Э. Н. Мифтахов – канд. физ.-мат. наук, ст. препод. каф. физики и математики УГАТУ, г.Ишимбай, promif@mail.ru; С. А. Мустафина – д-р физ.-мат. наук, проф., Стерлитамакский филиал БГУ, mustafina\_sa@mail.ru; И. Ш. Насыров – канд. хим. наук, зам. ген. дир. ОАО «Синтез Каучук», nasyrov.ish@kauchuk-str.ru.