

УДК 519.245 + 678.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ

Михайлова Т.А., Григорьев И.В., Мустафина С.А.

*Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,  
Стерлитамак, e-mail: T.A.Mihailova@yandex.ru*

Предложен алгоритм моделирования процесса свободнорадикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии, основанный на методе Монте-Карло. Данный процесс лежит в основе промышленного производства синтетического каучука. Подход позволяет описывать структуру сополимера в терминах нескольких вероятностных параметров. В основе подхода лежит имитация роста каждой макромолекулы сополимера и отслеживание происходящих с ней процессов. Моделирование осуществляется с учетом распределения по времени пребывания частиц в системе, что дает возможность исследовать процесс, протекающий в каскаде последовательно соединенных реакторов. Помимо этого модель позволяет исследовать физико-химические свойства продукта сополимеризации, прогнозировать массовое содержание бутадиена и стирола в образующемся сополимере и проводить расчет молекулярно-массового распределения продукта в любой момент времени проведения процесса.

**Ключевые слова:** сополимеризация, метод Монте-Карло, распределение по времени пребывания, бутадиен, стирол, молекулярно-массовое распределение

## RESEARCH OF BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER SYNTHESIS ON THE BASIS OF MONTE CARLO METHOD TAKING INTO ACCOUNT THE RESIDENCE-TIME DISTRIBUTION

Mikhaylova T.A., Grigorev I.V., Mustafina S.A.

*Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, e-mail: T.A.Mihailova@yandex.ru*

The algorithm of modeling of free-radical butadiene-styrene copolymerization process in the emulsion is offered. Algorithm is based on the Monte-Carlo method. This process is the basis of the industrial production of synthetic rubber. The approach allows describing the structure of copolymer in details in terms of several probability parameters. Imitation of growth of each macromolecule of copolymer and tracking processes occurring with it is the basis of this approach. Simulation is carried out taking into account residence-time distribution. It gives the chance to investigate the process proceeding in the cascade of consistently connected reactors. In addition the model allows to investigate physical and chemical properties of a product of copolymerization, to predict butadiene and styrene weight content in the formed copolymer and calculation the molecular weight distribution of product at any moment of the process.

**Keywords:** copolymerization, Monte Carlo method, residence-time distribution, butadiene, styrene, molecular-weight distribution

Для современной науки большой интерес представляют процессы полимеризации, так как их исследование дает возможность изучить свойства и характеристики получаемого полимерного продукта, а затем осуществить синтез полимеров с заданными свойствами на базе ограниченного числа основных промышленных мономеров. Распространенным примером полимерных продуктов являются синтетические каучуки. Они представляют собой синтетические полимеры, способные перерабатываться в резину путем вулканизации. Одними из наиболее востребованных видов синтетических каучуков продолжают оставаться бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации. В связи с этим исследование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом по радикально-цепному механизму до сих пор не теряют своей ак-

туальности. Эта область дает наилучшие возможности для изучения статистических особенностей и факторов, влияющих на них, и позволяет с высокой точностью описывать протекание процесса [7].

### Материалы и методы исследования

Ранее в работе [4] был рассмотрен алгоритм моделирования процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в реакторе, основанный на методе Монте-Карло. Но он применим лишь для периодического процесса, а производство бутадиен-стирольного каучука осуществляется в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов при температуре 5–10°C. В данной работе будем рассматривать модификацию алгоритма моделирования с учетом проведения процесса в каскаде реакторов.

Для непрерывного процесса теряет смысл само понятие времени реакции; можно говорить лишь о некотором среднем времени пребывания как о случайной величине, которая характеризуется вероятностной функцией распределения. Но при этом

возможно, что молекулярно-массовое распределение полимера будет искажаться, так как на случайное молекулярно-массовое распределение продукта накладывается случайное распределение времени пребывания частиц в системе [5].

Согласно [8], вероятность того, что частица проводит время от  $t$  до  $t + dt$  в текущем реакторе, равна  $p(t)dt$ , но так как рассматриваемые полимеризаторы представляют собой реакторы идеального смешения непрерывного действия, то для них величина  $p(t)$  рассчитывается по формуле

$$p(t) = \left(\frac{n}{\tau}\right)^n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{\tau}}, \quad (1)$$

где  $n$  – количество реакторов в системе;  $\tau$  – среднее время пребывания реакционной смеси в одном реакторе (ч).

Следовательно, для модификации алгоритма моделирования на случай каскада реакторов каждую частицу системы необходимо охарактеризовать двумя дополнительными параметрами: номер реактора, в котором она находится, и время ее пребывания в текущем реакторе. Для расчета времени пребывания на отрезке от 0 до 5 ч генерируется равномерно распределенное случайное число  $r$ , на основе которого согласно распределению (1) рассчитывается время пребывания частицы в зависимости от того, в какую часть отрезка попадет число  $r$ . Отрезок от 0 до 5 ч был выбран в связи с тем, что сумма вероятностей различных времен пребывания с шагом 0,1 на данном отрезке равна 1, то есть данные события образуют полную группу.

После этого следует вычислить шаг времени между текущей и предыдущей реакциями (с) [6]:

$$\Delta t = \frac{1}{R_{sum}} \ln\left(\frac{1}{r_2}\right). \quad (2)$$

При этом общее время протекания процесса рассчитывается согласно формуле  $t = t + \Delta t$ , и в каждый момент времени необходимо оценивать вероятность осуществления перехода частицы системы в следующий реактор: если ее время пребывания в текущем реакторе истекло, то необходимо перевести ее в следующий реактор и рассчитать новое время пребывания.

### Результаты исследования и их обсуждение

На основе вышеописанной модели разработан программный комплекс в среде программирования Visual Studio на языке C# [2, 3]. Он позволяет проводить расчет процесса свободнорадикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в батарее последовательно соединенных полимеризаторов на основе математической модели. При проведении вычислительного эксперимента исследован процесс сополимеризации

бутадиена со стиролом со следующей рецептурой:

- рабочий объем полимеризатора  $V = 10,8 \text{ м}^3$ ;
- число полимеризаторов: 12;
- объемная скорость потока  $C_f = 9,5982 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;
- время нахождения реакционной смеси в одном полимеризаторе  $\theta = V/C_f = 1,125 \text{ ч}$ ;
- нагрузка на батарею по мономерам: 3,0 т/ч (бутадиен 70%, стирол – 30%);
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана): 0,048 масс.ч.;
- дозировка регулятора (трет-додецил меркаптан): 0,28 масс.ч.;
- соотношение вода/мономеры = 220,8/100.

При этом было учтено, что процесс является непрерывным, и каждый час происходит добавление новой порции реакционной смеси.

Так как в любом образце полимера присутствуют макромолекулы разных размеров, то для оценки качества получаемого продукта принципиально важное значение составляет картина молекулярно-массового распределения [1], демонстрирующая соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы. Так как ключевым моментом модели является имитация роста каждой макромолекулы, то для построения молекулярно-массового распределения достаточно произвести фракционирование полученного к данному моменту времени сополимера по массе макромолекул и на основе статистических данных построить зависимость между молекулярной массой и массовой долей фракций полимера для текущей конверсии мономеров [4].

На рис. 1–3 представлены кривые молекулярно-массового распределения продукта сополимеризации бутадиена со стиролом в разные моменты времени проведения процесса.

Анализируя молекулярно-массовое распределение, можно отметить, что со временем молекулярно-массовое распределение продукта сополимеризации принимает более устойчивый характер и повторяет поведение модельного распределения Шульца – Флори, которое учитывает обрыв цепи в результате взаимодействия с регулятором. Также в сополимере наблюдается преобладание фракции с молекулярной массой около  $5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ , а пик кривой соответствует значению среднечисленной молекулярной массы сополимера при текущей конверсии мономеров.

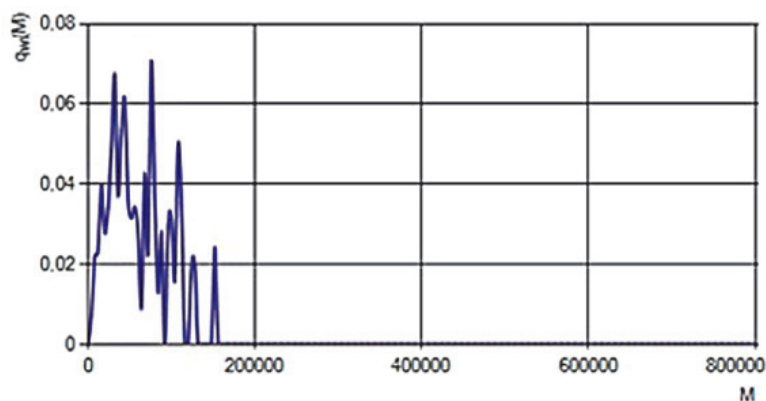


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение сополимера при  $t = 2$  ч

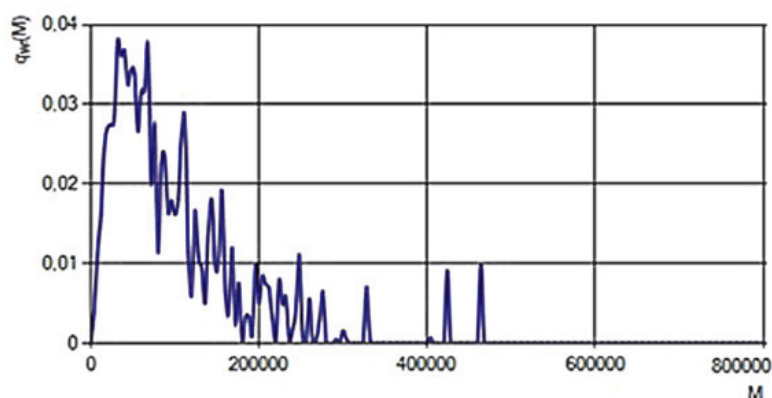


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение сополимера при  $t = 27$  ч

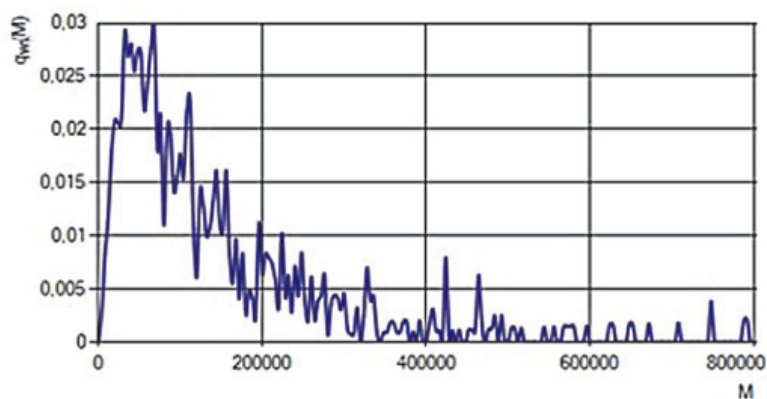


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение сополимера при  $t = 54$  ч

### Выводы

Таким образом, предложенный алгоритм моделирования адекватно описывает процесс сополимеризации бутадиена со стиролом. Для осуществления моделирования процесса в батарее последовательно соединенных полимеризаторов учтено распределение по времени пребывания частиц системы. Так как в основе данного подхода

лежит имитация роста каждой макромолекулы и отслеживание процессов, происходящих с ней, то он позволяет накапливать информацию о составе и длине образующихся цепей сополимера и в дальнейшем исследовать процесс в динамике. Получаемая информация дает возможность исследовать характеристики продукта сополимеризации в любой момент времени и проводить расчет молекулярно-массового распределения.

## Список литературы

1. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в производстве эмульсионных каучуков // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КНИТУ, 2012. – № 24. – С. 78–82.

2. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии методом Монте-Карло // Системы управления и информационные технологии. – 2014. – № 3.2(57). – С. 250–254.

3. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Программный комплекс для моделирования процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии методом Монте-Карло. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 20582 от 04.12.2014.

4. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Исследование характеристик продукта свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода Монте-Карло // Каучук и резина. – 2015. – № 2. – С. 28–30.

5. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 256 с.

6. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения. – М.: Химия, 2004. – 252 с.

7. Хэм Д. Сополимеризация. – М.: Химия, 1971. – 616 с.

8. Rawlings J.B., Ekerdt J.G. Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals. – Madison: Nob Hill Publishing, 2002. – P. 609.

## References

1. Miftahov Je.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A. Modelirovanie processa svobodno-radikalnoj sopolimerizacii butadiena so stiroлом v proizvodstve jemulsiennyh kauchukov // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. Kazan: KNITU, 2012. no. 24. pp. 78–82.

2. Mihajlova T.A., Miftahov Je.N., Mustafina S.A. Kompjuternoe modelirovanie pro-cessa svobodno-radikalnoj sopolimerizacii butadiena so stiroлом v jemulsii metodom Monte-Karlo // Sistemy upravlenija i informacionnye tehnologii. 2014. no. 3.2(57). pp. 250–254.

3. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Programmnyi kompleks dlya modelirovaniya protsessa sopolimerizatsii butadiena so stiroлом v emulsii metodom Monte-Karlo [Program complex for modeling of butadiene-styrene copolymerization process the emulsion by the Monte-Carlo method]. Certificate on registration of an electronic resource no. 20582 от 04.12.2014.

4. Mihajlova T.A., Miftahov Je.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A. Issledovanie harakteristik produkta svobodno-radikalnoj sopolimerizacii butadiena so stiroлом v jemulsii na osnove metoda Monte-Karlo // Kauchuk i rezina. 2015. no. 2. pp. 28–30.

5. Podvalnyi S.L. Modelirovanie promyshlennykh processov polimerizatsii [Simulation of industrial polymerization processes]. M.: Khimiya, 1979. 256 p.

6. Usmanov T.S., Spivak S.I., Usmanov S.M. Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovogo raspredeleniya [Return problems of molecular-mass distribution formation]. Moscow: Khimiya, 2004. 252 p.

7. Hjem D. Sopolimerizacija. M.: Himija, 1971. 616 p.

8. Rawlings J.B., Ekerdt J.G. Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals. Madison: Nob Hill Publishing, 2002. pp. 609.

## Рецензенты:

Муравьева Е.А., д.т.н., профессор, филиал, ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак;

Галиев А.Л., д.т.н., профессор, филиал, ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», г. Стерлитамак.