

Исследование процесса сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в гомогенной среде

И. В. Григорьев*, С. А. Мустафина

*Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, 453103, пр. Ленина, 37.*

**Email: grigoryevgiv@gmail.com*

В работе построена математическая модель, основанная на кинетической схеме процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом. Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, размерность которой стремится к бесконечности, ввиду бесконечного числа реакционных компонентов. Применяя метод статистических моментов, бесконечная система обыкновенных дифференциальных уравнений сводится к системе с конечным числом уравнений и становится разрешимой. Численное решение конечной системы позволяет определить усредненные молекулярные характеристики процесса.

Ключевые слова: кинетическая схема, математическая модель, процесс сополимеризации, стирол, малеиновый ангидрид, стиромаль, метод моментов.

Сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль) является важным коммерческим продуктом и используется в различных отраслях промышленности: в нефтяной – входит в состав буровых растворов, в лакокрасочной – в качестве пленкообразователя, в роли стабилизатора при производстве полимеров, в качестве флокулянта при очистке промышленных и сточных вод и т.д.

В работе построена математическая модель процесса синтеза полимера с низким молекулярным весом на основе стирола (винилбензол) и малеинового ангидрида (ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты, 2,5-фурандион). Процесс полимеризации проводился в гомогенной среде неароматического растворителя с использованием инициатора.

В качестве растворителя использовался ацетон. Соотношение исходных продуктов (моль):

Стирол – Малеиновый ангидрид 1:1,

Мономеры – Растворитель 1:4.

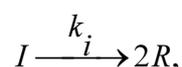
В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (динитрил азобисизомаляной кислоты, ДАК) с концентрацией в растворе от 0.0125% до 0.1% (мас.)

При составлении математической модели процесса сополимеризации использовался кинетический метод. Данный метод моделирования полимеризационных процессов

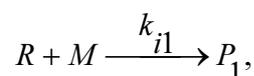
заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации всех типов частиц, участвующих в процессе (молекул, свободных радикалов, макромолекул, макромолекулярных свободных радикалов) [1.2].

Кинетическая схема сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом включает следующие элементарные стадии:

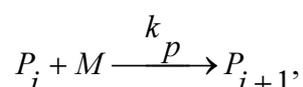
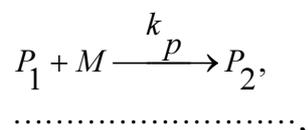
1) Инициирование свободных радикалов



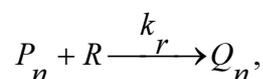
2) Рост цепи



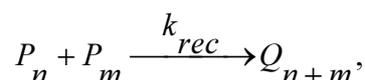
3) Продолжение цепи



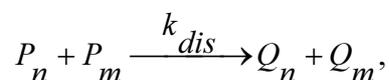
4) Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом



5) Рекомбинация активных цепей



6) Диспропорционирование активных цепей



где M – мономер, R – свободный радикал, I – инициатор, P_n, Q_n – активные («растущие») и неактивные («мертвые») цепи сополимера длиной n , соответственно, содержащие n звеньев M мономера, $k_i, k_{i1}, k_p, k_r, k_{rec}, k_{dis}$ – константы элементарных стадий инициирования, роста и стадий обрыва цепи соответственно [3.4].

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции, получим бесконечную систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс сополимеризации стирола

с малеиновым ангидридом [5]. Далее используя метод моментов, бесконечную систему дифференциальных уравнений сведем к конечной системе относительно моментов распределения. Система дифференциальных уравнений относительно моментов ММР сополимера примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[I]}{dt} &= -k_i [I], \\ \frac{d[R]}{dt} &= 2fk_i [I] - k_{i1} [M][R] - k_r [P_1][R], \\ \frac{d[M]}{dt} &= -[M]k_p \mu_0 - [M]k_{i1} [R], \\ \frac{d[P_1]}{dt} &= k_{i1} [M][R] - k_p [M][P_1] - k_r [R][P_1] - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1]^2 \mu_0, \\ \frac{d[Q_1]}{dt} &= k_r [R][P_1] + \frac{1}{2} k_{rec} [P_1][R] + k_{dis} [P_1]^2 \mu_0, \\ \frac{d\mu_0}{dt} &= k_p [M][P_1] - k_r [R]\mu_0 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1] \mu_0^2, \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= k_p [M][P_1] + k_p [M][P_1] \mu_0 - k_r [R]\mu_1 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1] \mu_1 \mu_0, \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= k_p [M][P_1] \mu_2 + 2k_p [M][P_1] \mu_1 + k_p [M][P_1] \mu_0 - k_p [M] \mu_2 - \\ &- k_r [R] \mu_2 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1] \mu_2 \mu_0, \\ \frac{d\eta_0}{dt} &= k_r [R] \mu_0 + k_{rec} [P_1]^2 \mu_0^2 + k_{dis} [P_1] \mu_0^2, \\ \frac{d\eta_1}{dt} &= k_r [R] \mu_1 + k_{rec} [P_1]^2 \mu_1 \mu_0 + k_{dis} [P_1] \mu_1 \mu_0, \\ \frac{d\eta_2}{dt} &= k_r [R] \mu_2 + k_{rec} [P_1]^2 (\mu_2 \mu_0 + \mu_1^2) + k_{dis} [P_1] \mu_2 \mu_0. \end{aligned} \tag{1}$$

где $[\dots]$ – концентрации соответствующих веществ ($[M]$ – мономера, $[R]$ – свободного радикала, $[I]$ – инициатора, $[P_n], [Q_n]$ – активных («растущих») и неактивных («мертвых») цепей сополимера длиной n , соответственно, содержащие n звеньев M мономера), f – эффективность иницирования..

Начальные условия для системы (1) имеют вид:

$$\left[I^{(0)} \right] = [I(0)], \left[M^{(0)} \right] = [M(0)], \left[R^{(0)} \right] = 0, \left[P_1^{(0)} \right] = 0, \left[Q_1^{(0)} \right] = 0, \mu_k(0) = 0, \eta_k(0) = 0, \quad (2)$$

$$k = 0, 1, 2.$$

Найденные значения моментов используются для нахождения средних молекулярных

масс M_n , M_w рассчитываемых по формулам:

$$M_n(t) = m \frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}; \quad M_w(t) = m \frac{\mu_2(t) + \eta_2(t)}{\mu_1(t) + \eta_1(t)},$$

где m – молекулярная масса мономера.

На рис. 1 представлены расчетные значения среднечисленных M_n молекулярных масс в зависимости от времени сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом.

Таким образом, в работе описан процесс получения сополимера стирола и малеинового ангидрида в среде неароматического растворителя с применением азоинициатора. Подобраны условия полимеризации. На основе математической модели построены следующие зависимости: значений концентраций инициатора, значений концентраций мономера от времени полимеризации, а также получены значения среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс.

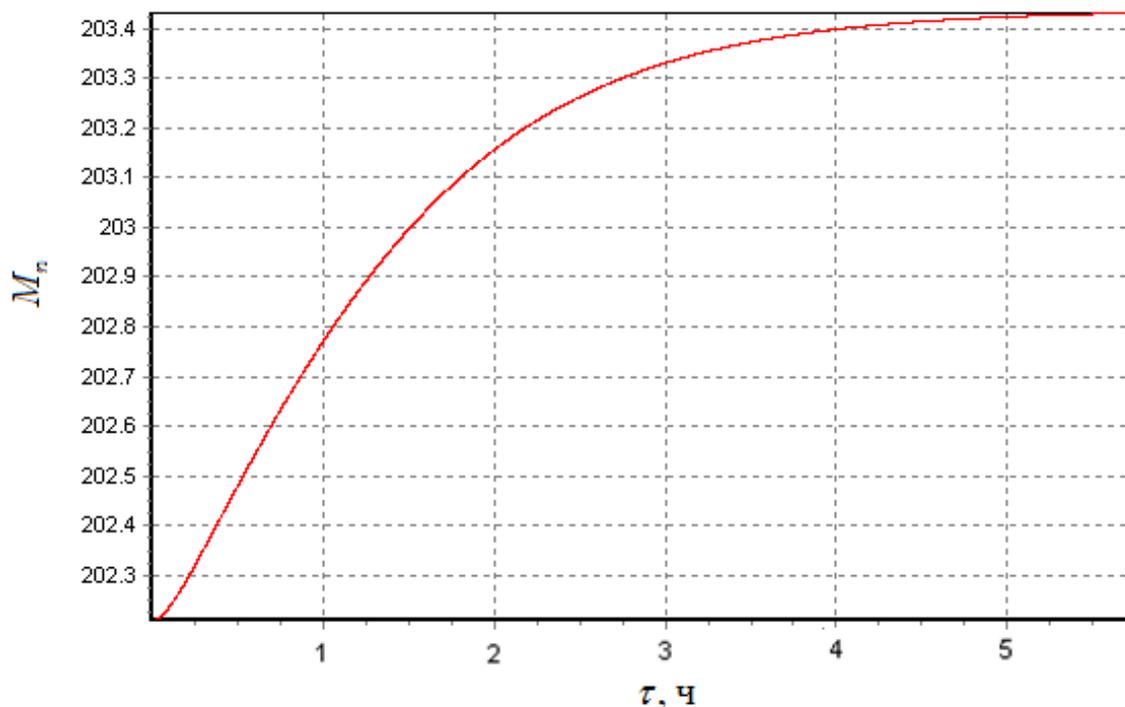


Рис. 1. Зависимость расчетных значений среднечисленных молекулярных масс от времени

Литература

1. Григорьев И. В., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №15. С. 211–217.
2. Григорьев И. В., Мустафина С. А. Математическое моделирование и оптимизация процессов полимеризации // В сборнике трудов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Математическое моделирование процессов и систем». 2014. С. 27–30.
3. Григорьев И. В., Михайлова Т. А., Мустафина С. А. О численном алгоритме метода вариаций в пространстве управлений // Фундаментальные исследования. 2015. №5–2. С. 279–283.
4. Михайлова Т. А., Григорьев И. В., Мустафина С. А. Исследование синтеза бутадиен-стирольного сополимера на основе метода Монте-Карло с учетом распределения по времени пребывания // Фундаментальные исследования. 2015. №5–3. С. 517–520.
5. Григорьев И. В., Мустафина С. А. Реализация численного алгоритма метода вариаций в пространстве управлений // Молодой ученый. 2015. №9 (89). С. 110–115.

Статья рекомендована к печати кафедрой математического моделирования СФ БашГУ (д.ф.-м.н., проф. С. А. Мустафина).

Study of the process copolymerization of styrene and maleic anhydride in a homogeneous medium

I. Grigoryev*, S. Mustafina

Sterlitamak branch of the Bashkir State University

37 Prospekt Lenina, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: grigoryevgiv@gmail.com*

In this paper, a mathematical model based on the kinetic scheme of the polymerization of styrene and maleic anhydride. The mathematical model is a system of ordinary differential equations whose dimension tends to infinity, because of the infinite number of the reaction components. Applying the method of statistical moments, infinite system of ordinary differential equations is reduced to a system with a finite number of equations and becomes soluble. Numerical solution of the target system to determine the average molecular properties.

Keywords: kinetic scheme, mathematical model, copolymerization process, styrene, maleic anhydride, stiromal, the method of moments.