

## Исследование композиционной неоднородности и микроструктуры продукта сополимеризации бутадиена со стиролом на основе метода Монте-Карло

Т. А. Михайлова\*, С. А. Мустафина

*Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал  
Россия, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, 453103, Проспект Ленина, 49.*

*\*Email: t.a.mihailova@yandex.ru*

В работе проведено исследование структуры и состава бутадиен-стирольного сополимера на основе моделирования процесса сополимеризации методом Монте-Карло. Построено композиционное распределение и распределение макромолекул продукта свободно-радикальной сополимеризации по размеру и составу. Проведен анализ влияния режима подачи регулятора (третододecilмеркаптан) на изменение микроструктуры сополимера. Показано, что трехточечная подача регулятора способствует сужению диапазона изменения коэффициента микрогетерогенности по сравнению с двухточечной подачей.

**Ключевые слова:** сополимеризация, метод Монте-Карло, композиционная неоднородность, коэффициент микрогетерогенности.

Промышленность синтетического каучука является одной из ведущих отраслей отечественной нефтехимии. Бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации (э-БСК), получаемые методом холодной полимеризации при температуре 5–8 °С являются самым распространенным и востребованным видом синтетических каучуков. Производство бутадиен-стирольного синтетического каучука осуществляется в каскаде последовательно соединенных полимеризаторов, каждый из которых представляет собой реактор идеального смешения непрерывного действия [1].

Ранее в работах [2]-[3] был описан алгоритм моделирования непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, основанный на методе Монте-Карло с учетом распределения по времени пребывания. На основе предложенного алгоритма с использованием разработанного программного комплекса [4] был проведен вычислительный эксперимент по моделированию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в каскаде из 11 реакторов при следующих условиях: рабочий объем реактора – 10.8 м<sup>3</sup>, объемная скорость потока – 9.5982 м<sup>3</sup>/ч, нагрузка на батарею по мономерам – 3.5 т/ч (бутадиен – 70 мас.ч., стирол – 30 мас.ч.), дозировка инициатора – 0.054 мас.ч., дозировка регулятора – 0.125 мас.ч. (1 реактор) и 0.027 мас.ч. (3 и 6 реактор).

Так как исследуемый процесс производства бутадиен-стирольного каучука является сополимеризационным, то для образующихся макромолекул сополимера помимо от-

личия по размеру характерно отличие по составу (доле звеньев бутадиена и стирола). Состав образующегося сополимера характеризует композиционное распределение, которое позволяет определить состав преобладающих в сополимере макромолекул. Для построения композиционного распределения продуктов бинарной сополимеризации необходимо построить соотношение между долей массового содержания первого мономера (бутадиена) в образующемся продукте и числовой долей макромолекул сополимера с учетом их размеров.

На *рис. 1* представлена кривая композиционного распределения продукта сополимеризации бутадиена со стиролом по итогам моделирования 15 и 30 часов ведения процесса. В полученном продукте наблюдается преобладание макромолекул с долей бутадиена в составе в пределах 78–79%.

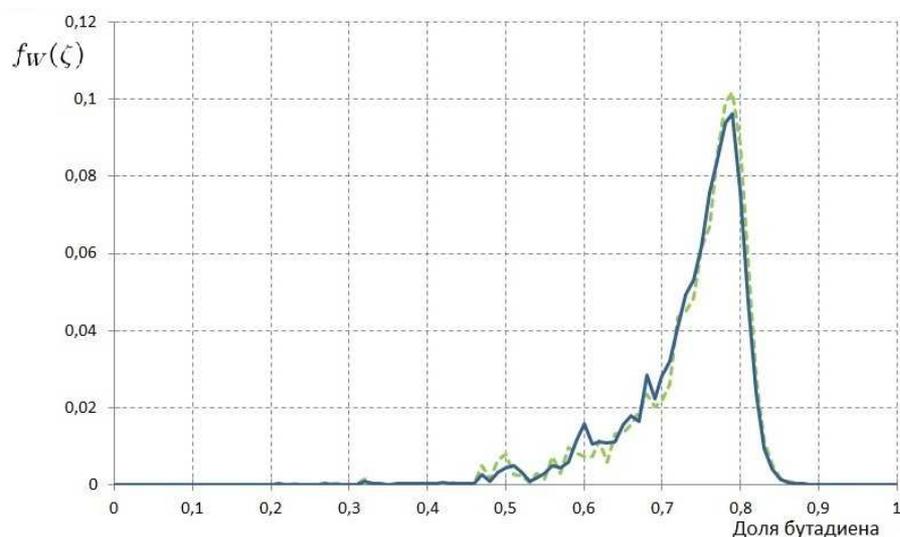


Рис. 1. Композиционное распределение продукта сополимеризации бутадиена со стиролом, полученного в результате вычислительного эксперимента по итогам 15 ч (пунктир) и 30 ч (линия) ведения процесса

Для построения распределения макромолекул сополимера по размеру и составу необходимо поделить образовавшиеся макромолекулы сополимера на фракции по массовому содержанию бутадиена и построить соотношение между степенью сополимеризации и числовой долей соответствующих макромолекул сополимера с учетом их размера. На *рис. 2–4* показаны стационарные состояния, отвечающие различным составам бутадиен-стирольного сополимера по результатам вычислительного эксперимента по моделированию 30 часов ведения процесса.

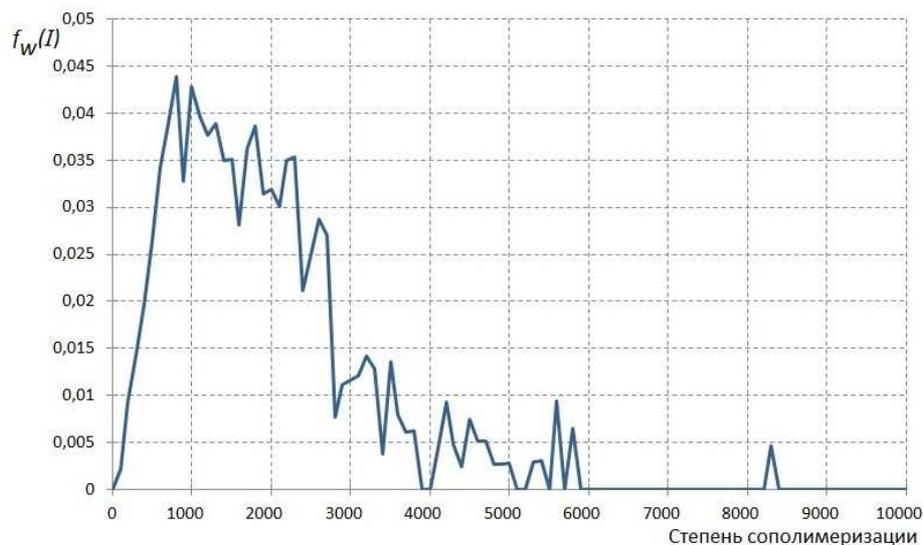


Рис. 2 Распределение по размеру и составу макромолекул бутадиен-стирольного сополимера (бутадиен – 80%, стирол – 20%)

Можно отметить, что в цепях сополимера с содержанием бутадиена 80% в основном преобладают цепи, которым соответствуют малые значения степени сополимеризации, а доля длинных цепей равна нулю, то для цепей с меньшим содержанием бутадиена наблюдается рост средней длины цепи: доля цепей с высокими значениями степени сополимеризации существенно возрастает.

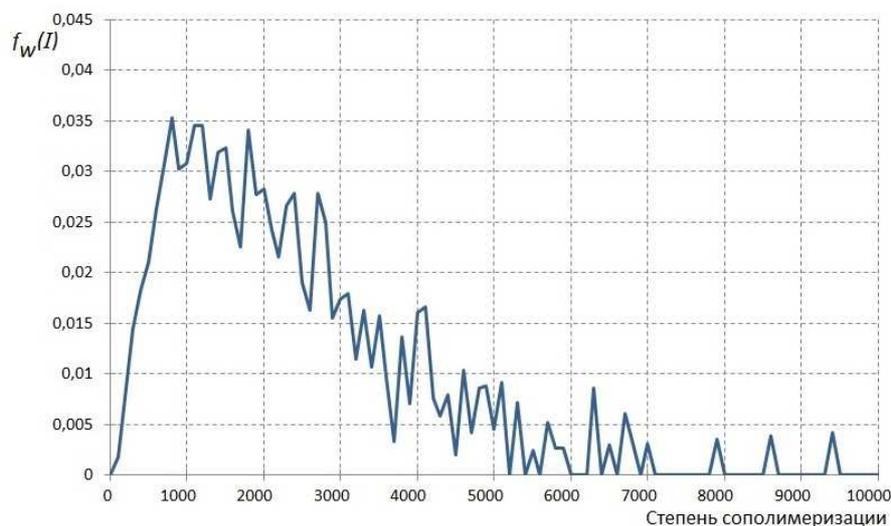


Рис. 3. Распределение по размеру и составу макромолекул бутадиен-стирольного сополимера (бутадиен – 78%, стирол – 22%)

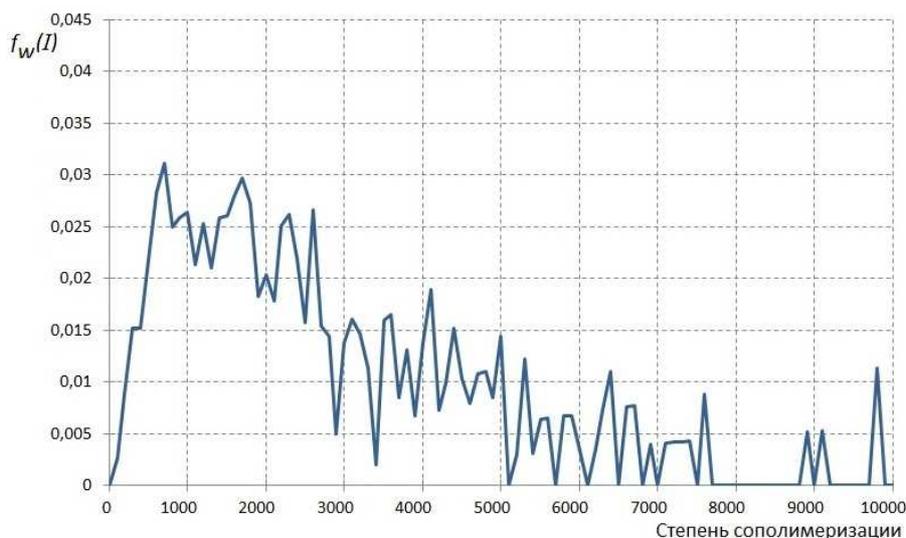


Рис. 4. Распределение по размеру и составу макромолекул бутадиен-стирольного сополимера (бутадиен – 76%, стирол – 24%)

Исследуем изменение микроструктуры бутадиен-стирольного сополимера при различных режимах подачи регулятора (трет-додecilмеркаптан), соответствуя условиям ведения процесса: подача регулятора в 3 точки (1 реактор – 0.125 мас.ч., 3 реактор – 0.027 мас.ч., 6 реактор – 0.027 мас.ч.) и 2 точки каскада (1 реактор – 0.125 мас.ч., 6 реактор – 0.027 мас.ч.). Микроструктура макромолекул обычно характеризуется не долями различных последовательностей звеньев, а параметрами, представляющими собой их некоторые комбинации. Для бинарного сополимера таким параметром является коэффициент микрогетерогенности [5].

Если представить цепь бинарного сополимера как последовательность диад бутадиен-бутадиен (BB), бутадиен-стирол (BS), стирол-бутадиен (SB), стирол-стирол (SS), доли которых обозначаются как  $P_{BB}$ ,  $P_{BS}$ ,  $P_{SB}$ ,  $P_{SS}$ , тогда коэффициент микрогетерогенности рассчитывается по формуле:

$$K_M = \frac{P_{BS}}{P_B + P_S},$$

где  $P_B = P_{BB} + P_{BS}$ ,  $P_S = P_{SS} + P_{SB}$ .

Для рассматриваемого вычислительного эксперимента при двухточечной подаче регулятора наблюдается изменение коэффициента микрогетерогенности от 0.98 в первом реакторе до 0.87 в последнем реакторе каскада, что характеризует продукт как статистический сополимер со склонностью к формированию длинных блоков. Дополнительная подача регулятора в третью точку способствует сужению диапазона изменения коэффициента микрогетерогенности и снижению склонности к образованию длинных блоков: коэффициент микрогетерогенности меняется от 0.98 в первом реакторе до 0.94 в последнем реакторе каскада (рис. 5).

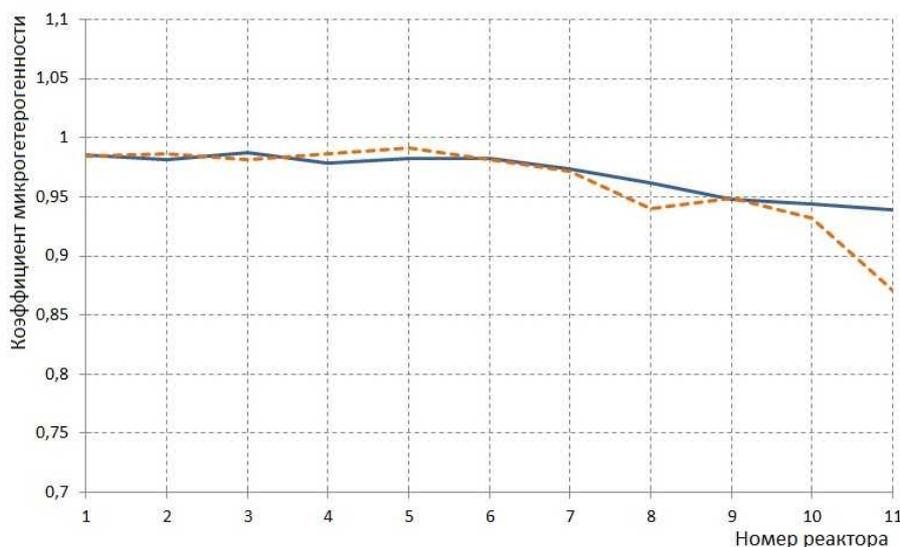


Рис. 5. Зависимость коэффициента микрогетерогенности от номера реактора в каскаде: пунктир – двухточечная, линия – трехточечная подача регулятора

В свою очередь, для двухточечного режима подачи регулятора доля гомоцидов ВВ меняется от 0,78 до 0,38 против изменения от 0,78 до 0,52 для трехточечного режима подачи, доля гомоцидов SS меняется от 0,02 до 0,2 при двухточечном режиме против изменения от 0,02 до 0,09 при трехточечном режиме подачи регулятора. Диапазон изменения доли гетероцидов BS при различных режимах подачи регулятора меняется незначительно: от 0,2 до 0,42 при двухточечном режиме и от 0,2 до 0,39 при трехточечном режиме подачи регулятора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16–31–00162\_мол\_а) и Минобрнауки РФ (проект №2629, выполняемый в рамках базовой части государственного задания).*

## Литература

1. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. С. 224.
2. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А. Моделирование непрерывного процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №2. С. 210–217.
3. Михайлова Т. А., Мустафина С. А. Алгоритм моделирования непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в каскаде реакторов методом Монте-Карло // материалы X Междунар. науч.-техн. конф. молодых специалистов, аспирантов и студентов «Математическое и компьютерное моделирование естественно-научных и социальных проблем», 23–27 мая 2016 года. Пенза: Изд-во ПГУ. С. 191–195.

4. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. Программный комплекс моделирования синтеза бутадиен-стирольного сополимера в каскаде реакторов методом Монте-Карло // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов наука и образование. 2015. №12(79). С. 32.
5. Хохлов А. Р., Кучанов С. И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Химия, 1979. С. 256.

Статья рекомендована к печати кафедрой математического моделирования СФ БашГУ  
(докт. физ.-мат. наук, проф. С. А. Мустафина)

## **Research of the compositional heterogeneity and microstructure of styrene-butadiene copolymerization's product based on Monte Carlo method**

T. A. Mikhailova\*, S. A. Mustafina

*Sterlitamak Branch of Bashkir State University*

*49 Lenin av., 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*\*Email: t.a.mikhailova@yandex.ru.*

Research of structure and composition of styrene-butadiene copolymer studied in the paper on the basis of modeling of copolymerization process by the Monte Carlo method. Distribution of free-radical copolymerization product on the size and composition is built. The effect of feeding mode of chain transfer agent (tert-dodecylmercaptan) to modify of the microstructure of the product has been analyzed. Three-point feeding mode of chain transfer agent helps to narrow the range of changes microheterogeneity index compared to the two-point feeding mode.

**Keywords:** copolymerization, Monte Carlo method, compositional heterogeneity, microheterogeneity index.