

# Исследование влияния трет-додецилмеркаптана на свойства бутадиен-стирольного сополимера на основе моделирования методом Монте-Карло

Т.А. Михайлова<sup>а</sup>, Э.Н. Мифтахов<sup>б</sup>, С.А. Мустафина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, 453103, пр. Ленина, 37, Стерлитамак, Россия

<sup>б</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, филиал в г. Ишимбае, 453204, ул. Губкина, 15, Ишимбай, Россия

## Аннотация

В работе проведено исследование структуры и состава бутадиен-стирольного сополимера на основе моделирования процесса сополимеризации. Моделирование основано на методе Монте-Карло. Исследовано изменение молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры макромолекул продукта свободно-радикальной сополимеризации с использованием разработанного программного продукта в зависимости от способа подачи регулятора (трет-додецилмеркаптан).

*Ключевые слова:* сополимеризация; моделирование; метод Монте-Карло; бутадиен; стирол; трет-додецилмеркаптан

## 1. Введение

Бутадиен-стирольные каучуки являются наиболее распространенными крупнотоннажными синтетическими каучуками общего назначения. Их производство представляет собой одну из ведущих отраслей отечественной нефтехимии. Бутадиен-стирольные каучуки широко применяются в изготовлении различных резинотехнических изделий, но основной областью использования является шинная промышленность. Это объясняется доступностью мономеров, а также высокими техническими свойствами резин. В основе синтеза бутадиен-стирольного каучука лежит процесс сополимеризации, изучение которого открывает широкие возможности для целенаправленного производства продукции с заданными потребительскими свойствами. В промышленных условиях ведение процесса осуществляется непрерывным способом в каскаде последовательно-соединенных реакторов идеального смешения, что представляет собой сложный и длительный процесс. В этом случае большую актуальность приобретает задача создания алгоритма моделирования непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом и исследования свойств образующегося продукта на основе моделирования синтеза.

## 2. Материалы и методы

Процесс свободно-радикальной сополимеризации представляет собой стохастический процесс, т.е. каждую реакцию кинетической схемы можно охарактеризовать вероятностью ее реализации. Если на основе полученной информации осуществить имитацию поведения системы во времени – всех реакций, происходящих с каждой молекулой – то можно рассчитать кинетику процесса образования сополимера и его физико-химические показатели.

Реализацией статистического подхода к моделированию служит метод Монте-Карло. Данный метод позволяет описать детальную структуру макромолекул сополимера в терминах нескольких вероятностных параметров и вычислять характеристики сополимера в любой момент времени ведения процесса.

Ранее в работах [1, 2] были описаны кинетическая схема и алгоритм моделирования методом Монте-Карло непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, проводящегося в каскаде реакторов. На основе алгоритмов в среде программирования Visual Studio на языках C# и Visual C++ создано программное обеспечение, позволяющее проводить моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом на основе разработанного алгоритма и исследовать изменение молекулярно-массовых и вязкостных характеристик, а также микроструктуры образующегося продукта [3].

Для исследования влияния производственной рецептуры и режима ведения процесса сополимеризации на молекулярно-массовые характеристики образующегося продукта был проведен ряд вычислительных экспериментов с использованием разработанного программного комплекса при следующих условиях:

- нагрузка по мономерам – 3.5 т/ч, (100 мас.ч., из них дозировка бутадиена – 70 мас.ч., стирола – 30 мас.ч.),
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана) – 0.048 мас.ч.,
- соотношение вода:мономеры – 220:100,
- рабочий объем реактора – 10.8 м<sup>3</sup>,
- объемная скорость потока – 9.5982 м<sup>3</sup>/ч,
- время пребывания реакционной смеси в одном реакторе – 1.125 ч.

Исследуем изменение характеристик бутадиен-стирольного сополимера при различных режимах подачи регулятора (трет-додецилмеркаптан), 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.).

При моделировании непрерывного процесса, проводимого в каскаде из 11 реакторов, регулятор подается в 3 точки: 0.125 мас.ч. – 1 реактор, 0.027 мас.ч. – 3 и 6 реакторы.

На рис. 1 изображена зависимость среднемассовой молекулярной массы сополимера от номера реактора в каскаде. Подача регулятора дополнительно в третью точку каскада способствует снижению среднемассовой молекулярной массы продукта, при этом молекулярно-массовое распределение (ММР) характеризуется ростом доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций сополимера (рис. 2).

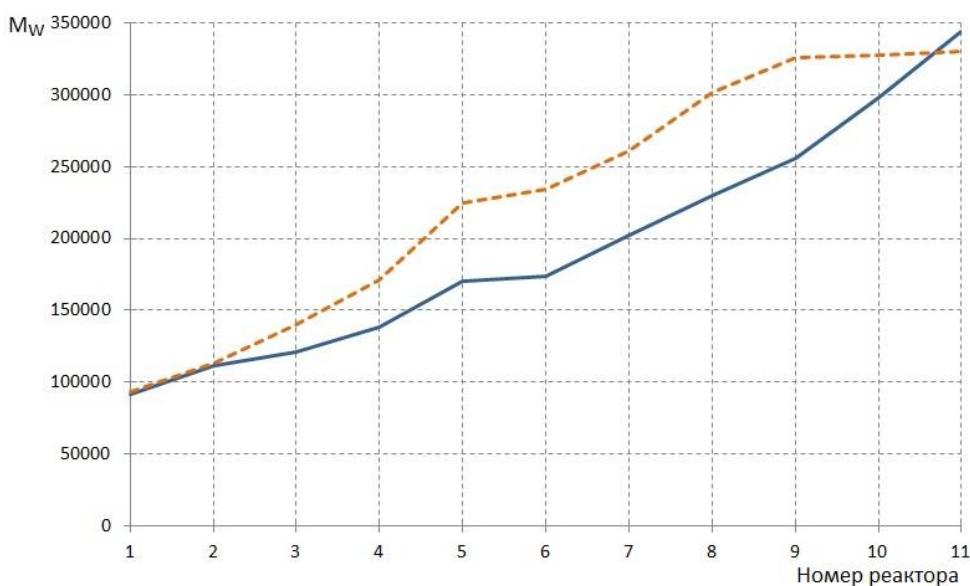


Рис. 1. Зависимость среднемассовой молекулярной массы сополимера от номера реактора для двухточечного (пунктир) и трехточечного (линия) режима подачи регулятора.

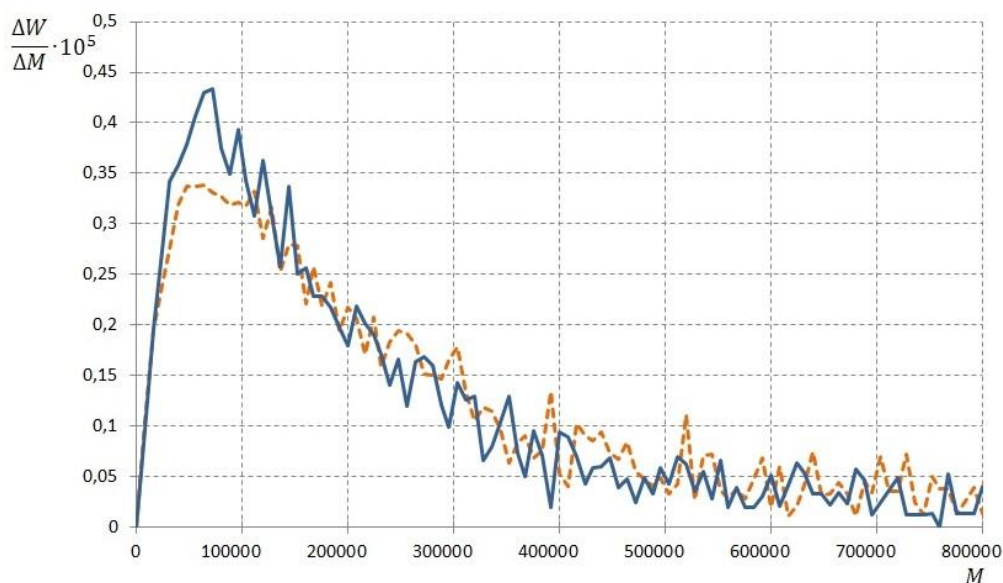


Рис. 2. Дифференциальная кривая ММР сополимера: пунктир – двухточечная, линия - трехточечная подача регулятора.

На рис. 3 изображена зависимость коэффициента микрогетерогенности сополимера от номера реактора в каскаде 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 вероятности образования длинных блоков: коэффициент микрогетерогенности меняется от 0.98 в первом реакторе до 0.94 в последнем реакторе каскада. При этом для двухточечного режима подачи регулятора доля гомодиад ВВ меняется от 0.78 до 0.38 против изменения от 0.78 до 0.52 для трехточечного режима подачи, доля гомодиад 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 гетеродиад 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. Значительное изменение долей диад в последних реакторах каскада связано с полным расходом регулятора.

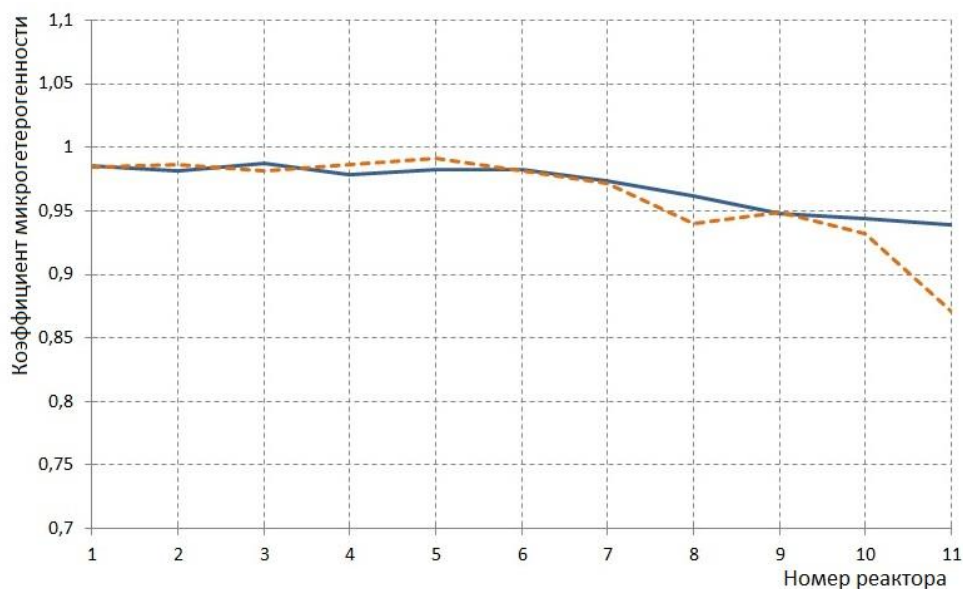


Рис. 3. Зависимость коэффициента микрогетерогенности от номера реактора в каскаде: пунктир – двухточечная, линия - трехточечная подача регулятора.

### 3. Заключение

Получаемая в результате моделирования информация дает возможность оценивать молекулярно-массовые и вязкостные характеристики образующегося продукта сополимеризации в динамике, а также исследовать композиционную неоднородность при постоянной загрузке сырья и различных вариантах технологической рецептуры производства. Отмечено, что трехточечное регулирование ведения процесса сополимеризации бутадиена со стиролом способствует сужению диапазона изменения коэффициента микрогетерогенности и снижению вероятности образования длинных блоков, при этом при этом ММР характеризуется ростом доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций сополимера.

### Литература

- [1] Михайлова, Т.А. Исследование характеристик продукта свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода Монте-Карло / Т.А. Михайлова, С.А. Мустафина, Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров // Каучук и резина. –2015. – № 2. – С. 28-30.
- [2] Михайлова, Т.А. Моделирование непрерывного процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина // Вестник ВГУИТ. –2016. – № 2. – С. 210-217. – doi:10.20914/2310-1202-2016-2-210-217.
- [3] Михайлова, Т.А. Программный комплекс моделирования синтеза бутадиен-стирольного сополимера в каскаде реакторов методом Монте-Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 21482 от 01.12.2015 (ОФЭРНиО).