

# Математическое моделирование процесса сополимеризации $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом

И.В. Григорьев<sup>а</sup>, С.А. Мустафина<sup>а</sup>

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

## Аннотация

Исследован механизм сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом в гетерогенной среде. На основе механизма радикальной сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом построена математическая модель. Подобраны условия процесса сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом. Расчеты по модели показали удовлетворительное согласование с экспериментальными данными.

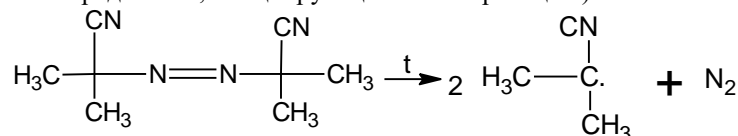
**Ключевые слова:** кинетическая схема; метод моментов; сополимеризация; среднечисленная молекулярная масса; среднемассовая молекулярная масса

## 1. Введение

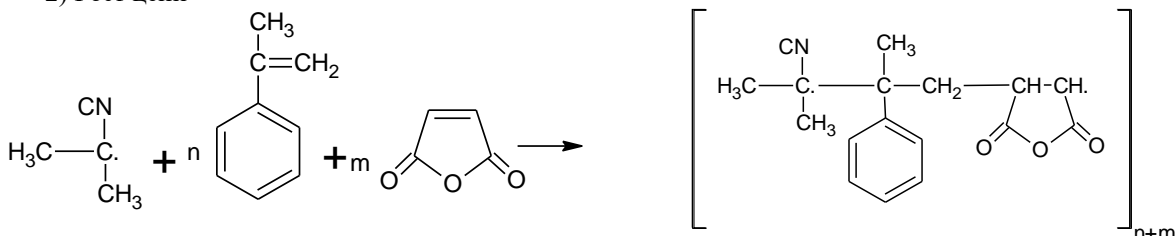
Сополимер  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом ( $\alpha$ -метилстиромаль) является важным коммерческим продуктом и используется в различных отраслях промышленности: в текстильной – для защиты текстильного материала от биообрастания, в деревообрабатывающей – для защиты древесного материала от воздействия окружающей среды, в нефтяной – входит в состав буровых растворов, в роли стабилизатора при производстве полимеров, в качестве флокулянта при очистке промышленных и сточных вод и т.д.

Сополимеризация  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом протекает по свободно-радикальному механизму. Процесс сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом проходит следующие стадии:

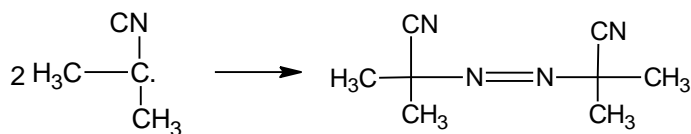
1) Распад инициатора (образование радикалов, инициирующих полимеризацию)



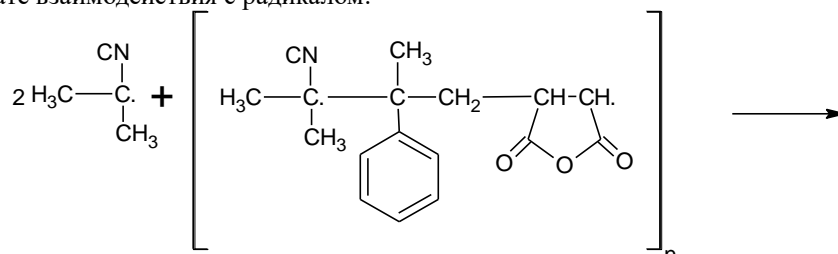
2) Рост цепи

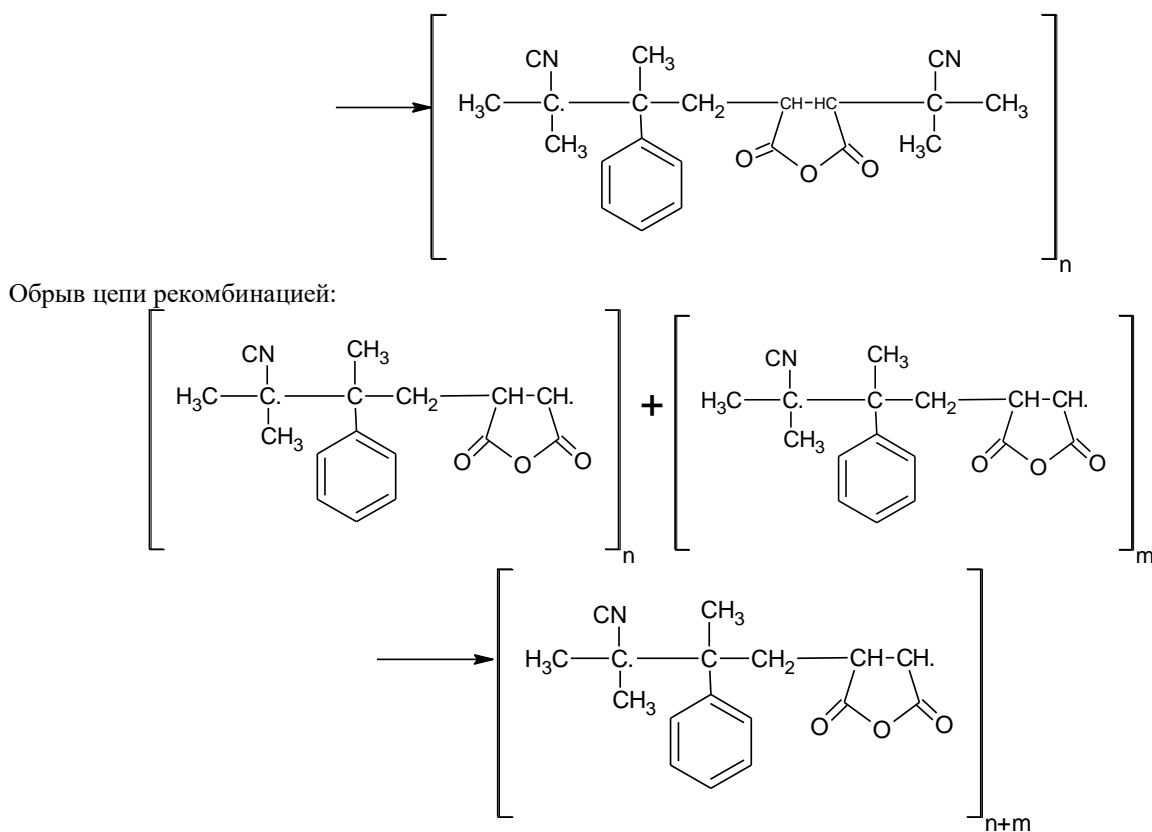


3) Варианты обрыва цепи



Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом:





## 2. Материалы и методы исследования

При составлении математической модели процесса сополимеризации использовался кинетический метод. Данный метод моделирования сополимеризационных 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].

Кинетическая схема сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом включает следующие элементарные стадии:

1. Иницирование свободных радикалов  $I \xrightarrow{k_i} 2R$ ,
2. Рост цепи  $R + M \xrightarrow{k_{i1}} P_1$ ,
3. Продолжение цепи  $P_1 + M \xrightarrow{k_p} P_2, \dots, P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$ ,
4. Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом  $P_n + R \xrightarrow{k_r} Q_n$ ,
5. Рекомбинация активных цепей  $P_n + P_m \xrightarrow{k_{rec}} Q_{n+m}$ ,
6. Диспропорционирование активных цепей  $P_n + P_m \xrightarrow{k_{dis}} Q_n + Q_m$ ,

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 иницирования, роста и стадий обрыва цепи соответственно [2].

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции, получим бесконечную систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом. Далее используя метод моментов, бесконечную систему дифференциальных уравнений сведем к конечной системе относительно моментов распределения, применяемых в статистике и теории вероятностей для оценки распределения случайных величин. Моменты  $j$  – порядка активных и неактивных цепей полимера, рассчитываются по формулам:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [P_i] \quad (1)$$

$$\eta_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [Q_i] \quad (2)$$

Для расчета средних молекулярных масс сополимера необходимо знание моментов до второго порядка включительно. Тогда система дифференциальных уравнений относительно моментов ММР сополимера с помощью формул (1)-(2) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[I]}{dt} &= -k_i [I], \\ \frac{d[R]}{dt} &= 2k_i [I] - k_{i1} [M][R] - k_r [P_1][R], \\ \frac{d[M]}{dt} &= -[M]k_p \mu_0 - [M]k_{i1} [R], \\ \frac{d[P_1]}{dt} &= k_{i1} [M][R] - k_p [M][P_1] - k_r [R][P_1] - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1]^2 \mu_0, \\ \frac{d[Q_1]}{dt} &= k_r [R][P_1] + \frac{1}{2} k_{rec} [P_1][R] + k_{dis} [P_1]^2 \mu_0, \\ \frac{d\mu_0}{dt} &= k_p [M][P_1] - k_r [R]\mu_0 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1]^2 \mu_0^2, \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= k_p [M][P_1] + k_p [M][P_1]\mu_0 - k_r [R]\mu_1 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1]\mu_1 \mu_0, \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= k_p [M][P_1]\mu_2 + 2k_p [M][P_1]\mu_1 + k_p [M][P_1]\mu_0 - k_p [M]\mu_2 - k_r [R]\mu_2 - (k_{rec} + k_{dis}) [P_1]\mu_2 \mu_0, \\ \frac{d\eta_0}{dt} &= k_r [R]\mu_0 + k_{rec} [P_1]^2 \mu_0^2 + k_{dis} [P_1]\mu_0^2, \\ \frac{d\eta_1}{dt} &= k_r [R]\mu_1 + k_{rec} [P_1]^2 \mu_1 \mu_0 + k_{dis} [P_1]\mu_1 \mu_0, \\ \frac{d\eta_2}{dt} &= k_r [R]\mu_2 + k_{rec} [P_1]^2 (\mu_2 \mu_0 + \mu_1^2) + k_{dis} [P_1]\mu_2 \mu_0. \end{aligned} \quad (3)$$

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 (3) имеют вид:

$$[I(0)] = [I(0)], [M(0)] = [M(0)], [R(0)] = 0, [P_1(0)] = 0, [Q_1(0)] = 0, \mu_k(0) = 0, \eta_k(0) = 0, k = 0,1,2. \quad (4)$$

Найденные значения моментов используются для нахождения средних молекулярных масс  $M_n$ ,  $M_w$  [3].

Величина  $M_n$  определяет среднюю длину макромолекул полимера и называется среднечисленной молекулярной массой. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$M_n(t) = m \frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}, \quad (5)$$

где  $m$  – молекулярная масса мономера.

Если параметр  $M_n$  характеризует, как правило, низкомолекулярную часть ММР, то параметр  $M_w$  определяет среднюю часть распределения молекулярной массы и рассчитывается по формуле:

$$M_w(t) = m \frac{\mu_2(t) + \eta_2(t)}{\mu_1(t) + \eta_1(t)}, \quad (6)$$

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1-рис.2 представлены расчетные значения среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс в зависимости от времени сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом, полученные на основе математической модели (3)-(4) и формул (5)-(6) для вычисления  $M_n$ ,  $M_w$ .

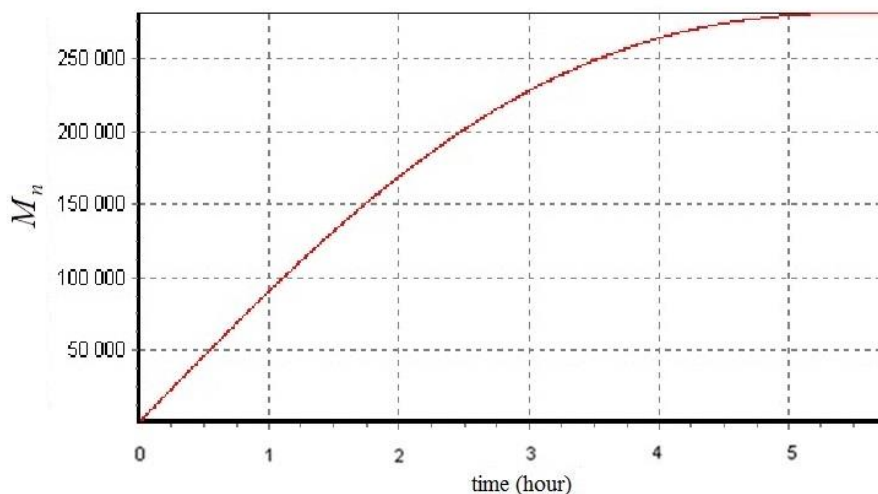


Рис. 1. Зависимость расчетных значений среднечисленных молекулярных масс от времени.

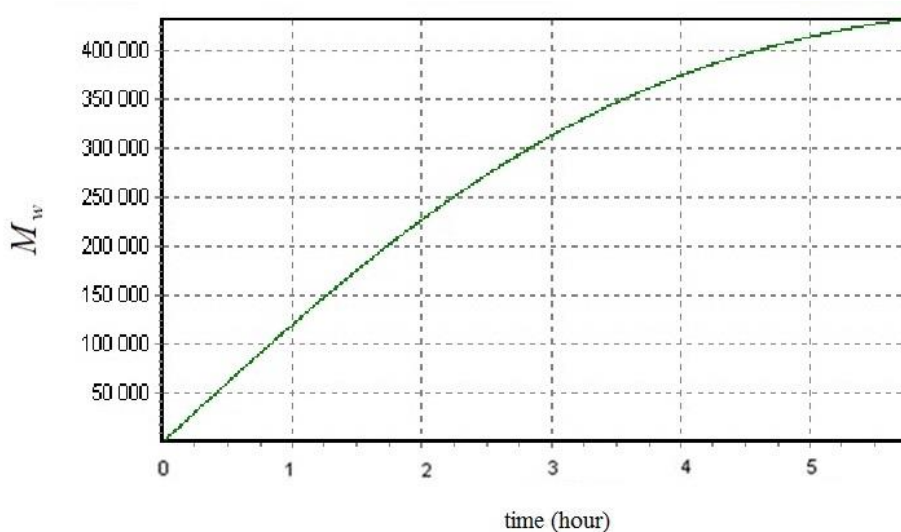


Рис. 2. Зависимость расчетных значений среднемассовых молекулярных масс от времени.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе описан процесс получения сополимера  $\alpha$ -метилстирола и малеинового ангидрида. Подобраны условия полимеризации. На основе математической модели построена зависимость значений концентраций мономера от времени полимеризации, а также найдены значения среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс.

#### Литература

- [1] Михайлова, Т.А. 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. // *Фундаментальные исследования*. –2015. – Т. 5, № 3. – С. 517-520.
- [2] Григорьев, И.В. Математическое моделирование и оптимизация процессов полимеризации / Григорьев, И.В., Мустафина, С.А. // В сборнике трудов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Математическое моделирование процессов и систем». –2014. –С. 27-30.
- [3] Абдрашитов, Я.М. Получение низкомолекулярного сополимера малеинового ангидрида со стиролом в гомогенном растворителе / Абдрашитов, Я.М., Семенова, Л.Г., Шаповалов, В.Д. и др. // *Международный журнал экспериментального образования*. –2015. №9. –С. 106-110.