

УДК 616. 711-002-07

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Полицына В.В., Тушакова З.Р.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» Тобольский индустриальный институт
(филиал), Тобольск, e-mail: nika.policina@mail.ru

Актуальной проблемой при проведении экспериментальных исследований является проблема решения поставленной задачи и извлечения максимального количества полезной информации об исследуемом процессе при минимальных затратах. В данной работе построена математическая модель, основанная на кинетической схеме процесса полимеризации стирола. Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, размерность которой стремится к бесконечности, ввиду бесконечного числа реакционных компонентов. Обратимся к статистической теории полимеризации, которая исходит из предположения о возможности анализа молекулярно-массовых распределений по средним низкомолекулярной и среднемолекулярной частям массы, и применим метод статистических моментов. И после этого увидим, как бесконечная система обыкновенных дифференциальных уравнений сводится к системе с конечным числом уравнений и становится разрешимой. Численное решение конечной системы позволяет определить усредненные молекулярные характеристики, такие как среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы.

Ключевые слова: кинетическая схема, математическая модель, процесс полимеризации, стирол, метод моментов, молекулярно-массовое распределение

MATHEMATICAL MODELING OF THE STYRENE POLYMERIZATION PROCESS

Polytsyna V.V., Tushakova Z.R.

FGBOU VO «Tyumen Industrial University» Tobolsk Industrial Institute (branch), Tobolsk,
e-mail: nika.policina@mail.ru

The actual problem in conducting experimental research is the problem of extracting the maximum amount of useful information about the process under study at minimum cost. In this paper, a mathematical model based on the kinetic scheme of the polymerization of styrene. A mathematical model is a system of ordinary differential equations whose dimension tends to infinity, because of the infinite number of the reaction components. Let us turn to the statistical theory of polymerization, which is based on the assumption of the possibility of analyzing molecular-mass distributions over the middle low-molecular and middle-molecular parts of the mass, and apply the method of statistical moments. And after that we'll see that 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 such as number average and weight average molecular weights.

Keywords: kinetic scheme, mathematical model, polymerization process, styrene, the method of moments, the molecular weight distribution

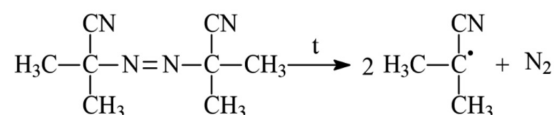
В условиях современного промышленного производства все чаще применяются методы математического моделирования технологических процессов, позволяющие решать задачи прогнозирования и оптимизации производства [1]. В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем при проведении экспериментальных исследований является проблема извлечения максимального количества полезной информации об исследуемом процессе при минимальных затратах. При решении производственных задач и недостаточном знании механизмов протекания процессов не всегда существует возможность выполнять достаточное количество требуемых экспериментов. Поэтому становится целесообразным построение математических моделей с использованием методов планирования эксперимента [2]. В связи с этим разработка математической модели является актуальной работой.

В данном исследовании предложена математическая модель процесса получения полимеров стирола.

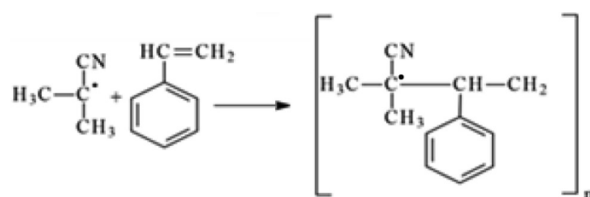
Из полистирола производят большое количество пластиков. Распространение он получил благодаря своей простоте, невысокой цене и широкому ассортименту марок. Из вещества получают массу предметов, которые стали неотъемлемой частью нашей повседневной жизни (детские игрушки, упаковка, одноразовая посуда и так далее).

Механизм реакции получения полистирола можно представить в следующем виде:

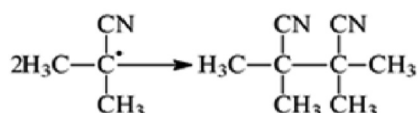
1) Распад инициатора (образование радикалов, инициирующих полимеризацию)



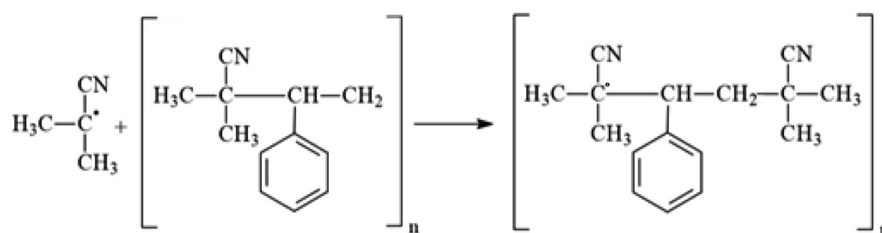
2) Рост цепи



3) Обрыв цепи



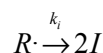
– обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом



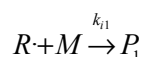
Кинетический метод моделирования полимеризационных процессов заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации частиц, участвующих в процессе [3].

Кинетическая схема полимеризации стирола включает следующие элементарные стадии:

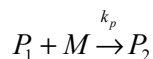
1. Инициирование свободных радикалов



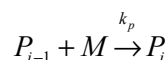
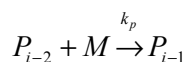
2. Рост цепи



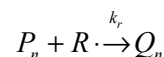
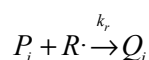
3. Продолжение цепи



...



4. Рассмотрим один из вариантов обрыва цепи



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.

Получим систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс полимеризации стирола. Составим кинетические уравнения по продуктам полимеризации: активным цепям полимера P_i и неактивным цепям полимера Q_i. Кинетические уравнения составляются на основании закона действующих масс, согласно которому скорость реакции равна произведению константы скорости и концентраций реагентов [4]. Математическая модель примет вид:

$$\frac{d[P_i]}{d\tau} = k_p[M][P_{i-1}] - k_p[M][P_i] - k_r[R][P_i],$$

$$\frac{d[Q_i]}{d\tau} = k_r[P_i][R], \quad (1)$$

где [...] – 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).

Статистическая теория полимеризации исходит из предположения о возможности анализа молекулярно-массовых распределений (ММР) по средним молекулярным массам M_n , M_w (низкомолекулярной и средномолекулярной частей соответственно). Для их анализа используются понятия моментов, обычно применяемые в статистике и теории вероятностей для оценки распределения случайных величин [5].

Для моментов любого порядка по определению имеем:

$$m_j = \mu_j + \eta_j \quad (2)$$

η_j , μ_j – моменты j – порядка активных и неактивных цепей полимера, рассчитываемые по формулам:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [P_i], \quad (3)$$

$$\eta_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [Q_i]. \quad (4)$$

Для подстановки моментов в систему (1) помимо самих выражений (3)-(4), необходимо определение производных μ_j и η_j по времени, которые можно найти по следующему правилу:

$$\frac{d\mu_j}{d\tau} = \sum_{i=2}^{\infty} i^j \frac{d[P_i]}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{d\eta_j}{d\tau} = \sum_{i=2}^{\infty} i^j \frac{d[Q_i]}{dt}. \quad (6)$$

Перепишем ранее полученную систему (1) в систему дифференциальных уравнений относительно моментов распределения μ_j и η_j . Для этого требуется найти значения $\mu_0^j(t)$, $\mu_1^j(t)$. Из формулы (5) получим выражения для моментов в виде:

$$\frac{d\mu_0}{d\tau} = k_p [M] [P_{i-1}] \sum_{i=2}^{\infty} i^0 - k_p [M] [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i^0 - k_r [R] [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i^0, \quad (7)$$

$$\frac{d\mu_1}{d\tau} = k_p [M] [P_{i-1}] \sum_{i=2}^{\infty} i - k_p [M] [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i - k_r [R] [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i, \quad (8)$$

$$\frac{d\eta_0}{d\tau} = k_r [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i^0, \quad (9)$$

$$\frac{d\eta_1}{d\tau} = k_r [P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i^1. \quad (10)$$

Произведение $[P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i^0$ представляет собой μ_0 , поэтому уравнение 7 можно переписать

$$\frac{d\mu_0}{d\tau} = k_p [M] [P_{i-1}] \sum_{i=2}^{\infty} i^0 - k_p [M] \cdot \mu_0 - k_r [R] \cdot \mu_0. \quad (11)$$

Аналогично $[P_i] \sum_{i=2}^{\infty} i$ представляет собой μ_1 , поэтому уравнение 8 можно переписать

$$\frac{d\mu_1}{d\tau} = k_p [M] [P_{i-1}] \sum_{i=2}^{\infty} i - k_p [M] \cdot \mu_1 - k_r [R] \cdot \mu_1. \quad (12)$$

В соответствии с принципом стационарных концентраций – время существования активных частиц (радикалов) бесконечно мало, поэтому изменение их концентраций принимают равным нулю. Если приравнять уравнения 10-11 к нулю, то можно выразить μ_0 , μ_1 , и далее использовать для расчета среднечисленной молекулярной массы $M_n(t)$ [6].

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

$$M_n(t) = m \frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}, \quad (13)$$

где m – молекулярная масса мономера.

Таким образом, для процесса полимеризации построена математическая модель, представленная в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

С помощью данной модели получено выражение для среднечисленной молекулярной массы.

Список литературы

1. Григорьев И.В., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Вестник технологического университета. 2015. С. 210-216.

2. Григорьев И.В., Мустафина С.А. Математическое моделирование и оптимизация процессов полимеризации // В сборнике трудов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ма-

тематическое моделирование процессов и систем». 2014. С. 27-30.

3. Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Математическое моделирование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии. // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 21-24

4. 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.

5. Улитин Н.В., Терещенко К.А. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров: монография; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ. 2014. 228 с.

6. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений и кинетическая неоднородность в химических процессах. М.: Химия. 2004. 252 с.