

УДК 678+517.977.5

## Исследование процесса сополимеризации альфаметилстирола с малеиновым ангидридом методами математического моделирования\*

И.В. Григорьев, С.А. Мустафина

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

*Аннотация:* Исследован механизм радикальной сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом в гетерогенной среде. Получен сополимер  $\alpha$ -метилстирола и малеинового ангидрида в среде ароматического растворителя - бензола с применением инициатора - азодиизобутиронитрила. Подобраны условия процесса сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом. На основе механизма радикальной сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом построена математическая модель процесса, позволяющая проводить исследование процесса, изучать динамику концентраций реагирующих веществ в гетерогенной среде и прогнозировать свойства продукта.

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

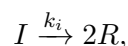
### 1. Введение

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. [1] - [5].

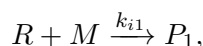
### 2. Материалы и методы исследования

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

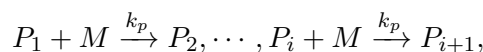
1. Инициирование свободных радикалов



2. Рост цепи

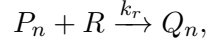


3. Продолжение цепи

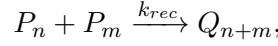


\*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 17-47-020068

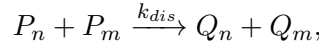
4. Обрыв цепи в результате взаимодействия с радикалом



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.

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:

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

где  $[..]$  – 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 [6] - [7]. Начальные условия для системы (3) имеют вид:

$$\begin{aligned} [I^{(0)}] &= [I(0)], [M^{(0)}] = [M(0)], \\ [R^{(0)}] &= 0, [P_1^{(0)}] = 0, [Q_1^{(0)}] = 0, \\ \mu_k(0) &= 0, \eta_k(0) = 0, k = 0, 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Найденные значения моментов используются для нахождения средних молекулярных масс  $M_n, M_w$ . Величина  $M_n$  определяет средний вес макромолекул полимера и называется среднечисленной молекулярной массой. Она рассчитывается по следующей формуле [8]:

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

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 [9]:

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

### 3. Результаты и их обсуждение

Результатом решения прямой кинетической задачи (3)-(4) является зависимости изменения молекулярных характеристик, образующегося сополимера от времени сополимеризации: среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс. На рис.1-рис.2 показано, что среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы являются возрастающими функциями от времени полимеризации. При этом отметим, что через 5 часов сополимеризации обе характеристики принимают постоянное значение, в частности средний вес макромолекул полимера становится равным 250000.

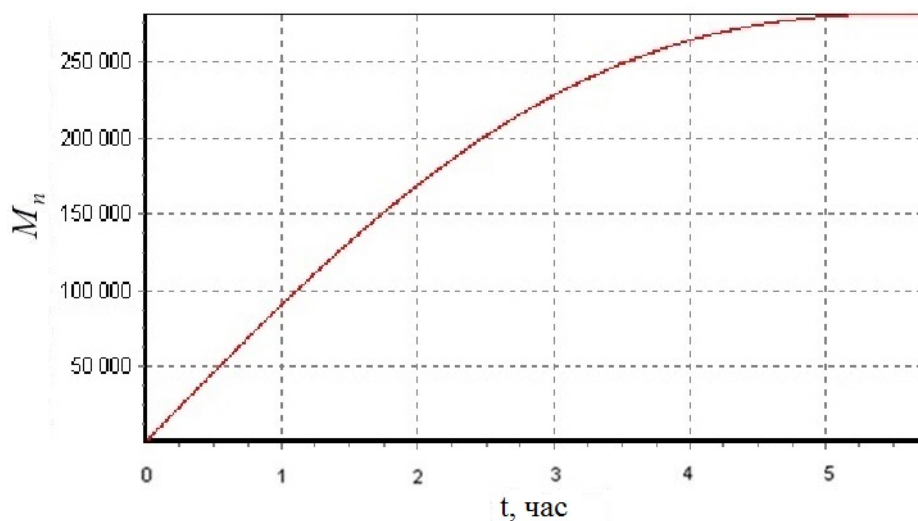
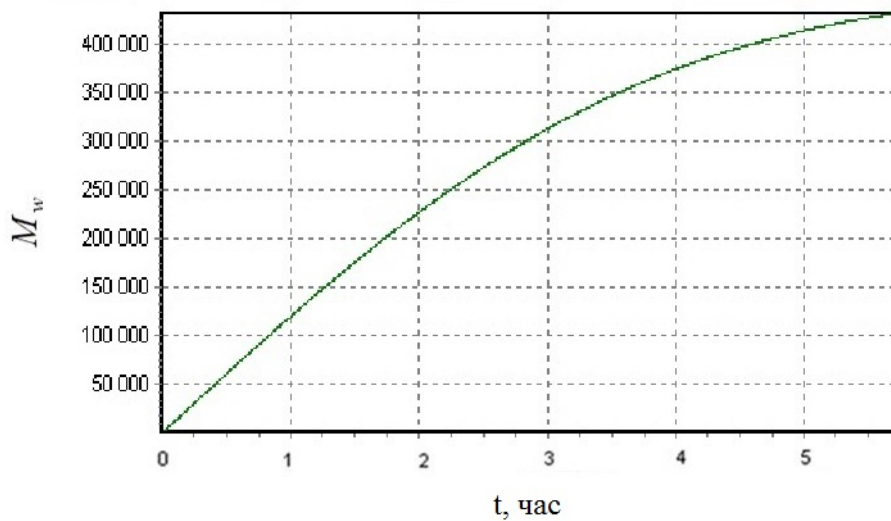


Рис. 1. Зависимость расчетных значений среднечисленных молекулярных масс от времени.



**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 в среде ароматического растворителя – бензола с применением инициатора – азодиизобутиронитрила, а также разработана математическая модель процесса в виде конечномерной системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Разработанная математическая модель позволяет решать прямую кинетическую задачу по поиску концентраций соответствующих веществ в гетерогенной среде (мономер, свободный радикал и др.), а также прогнозировать свойства получаемого сополимера. На основе математической модели и проведенного лабораторного эксперимента подобраны оптимальные условия сополимеризации.

## Литература

1. Grigoryev I., Mustafina S. Mathematical modelling of the copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. 12(8). 2668-2671.
2. Grigoryev I., Miftakhov E., Mustafina S. Mathematical modelling of the copolymerization of styrene with maleic anhydride in a homogeneous environment // International Journal of Chemical Sciences. 2016. 14(1). 381-386.
3. Shangareeva G., Grigoryev I., Mustafina S. Comparative analysis of numerical solution of optimal control problems // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. 110(4). 645 - 649. doi: 10.12732/ij-pam.v110i4.6
4. Grigoryev I., Mustafina S., Larin O. Numerical solution of optimal control problems by the method of successive approximations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. 111(4). 617 - 622. doi:10.12732/ijpam.v111i4.8
5. Grigoryev I., Mustafina S., Vaytiev V. Numerical solving optimal control problems by the method of variations // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. 12(7). 2230-2234.

6. Grigoryev I., Mustafina S. Numerical algorithm for solving optimal control problems by the method of local variations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 113(1). 43-47. doi:10.12732/ijpam.v113i1.5
7. Grigoryev I., Mustafina S., Larin O. Numerical solution of optimal control problems by the method of successive approximations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 112(3). 599-604. doi:10.12732/ijpam.v112i3.11
8. Grigoryev I., Mikhailova T., Mustafina S. Study of the styrene and maleic anhydride copolymerization process by mathematical modeling methods // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 12 (5). 2017. pp.1561-1566.
9. Mustafina S., Vaytiev V., Grigoryev I. The method of research of the direct problem to the variation of the kinetic parameters within a given range // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 112(4). 805-815. doi: 10.12732/ijpam.v112i4.11

MSC 65K05

## Investigation of the copolymerization of alphamethylstyrene with maleic anhydride by mathematical modeling methods

I. Grigoryev, S. Mustafina

Sterlitamak branch of the Bashkir State University

*Abstract:* In this article the mechanism of radical copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous medium is studied. A copolymer of  $\alpha$ -methylstyrene and maleic anhydride was prepared in an aromatic solvent-benzene using an initiator-azodiisobutyronitrile. The conditions for the copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride are selected. Based on the mechanism of radical copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride, a mathematical model of the process is constructed, which allows to study the process, to study the dynamics of concentrations of reacting substances in a heterogeneous medium and to predict the properties of the product.

*Keywords:* kinetic scheme, method of moments, copolymerization, number average molecular weight, weight average molecular weight.

### References

1. Grigoryev I., Mustafina S. Mathematical modelling of the copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. 12(8). 2668-2671.
2. Grigoryev I., Miftakhov E., Mustafina S. Mathematical modelling of the copolymerization of styrene with maleic anhydride in a homogeneous environment // International Journal of Chemical Sciences. 2016. 14(1). 381-386.
3. Shangareeva G., Grigoryev I., Mustafina S. Comparative analysis of numerical solution of optimal control problems // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. 110(4). 645 - 649. doi: 10.12732/ij-pam.v110i4.6
4. Grigoryev I., Mustafina S., Larin O. Numerical solution of optimal control problems by the method of successive approximations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. 111(4). 617 - 622. doi:10.12732/ijpam.v111i4.8
5. Grigoryev I., Mustafina S., Vaytiev V. Numerical solving optimal control problems by the method of variations // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. 12(7). 2230-2234.
6. Grigoryev I., Mustafina S. Numerical algorithm for solving optimal control problems by the method of local variations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 113(1). 43-47. doi:10.12732/ijpam.v113i1.5
7. Grigoryev I., Mustafina S., Larin O. Numerical solution of optimal control problems by the method of successive approximations // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 112(3). 599-604. doi:10.12732/ijpam.v112i3.11

8. Grigoryev I., Mikhailova T., Mustafina S. Study of the styrene and maleic anhydride copolymerization process by mathematical modeling methods // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 12 (5). 2017. pp.1561-1566.
9. Mustafina S., Vaytiev V., Grigoryev I. The method of research of the direct problem to the variation of the kinetic parameters within a given range // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2017. 112(4). 805-815. doi: 10.12732/ijpam.v112i4.11