

Математические методы и информационные системы
в химической технологии

Mathematical methods and information systems
in chemical technology

УДК 519.245, 678.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

EDN XAITKL



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Компьютерное моделирование процесса синтеза бутадиен-стирольного каучука: влияние подачи регулятора на характеристики продукта

Т.А. Михайлова✉, С.А. Мустафина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: T.A.Mihailova@yandex.ru

Аннотация

Цели. Развитие математических подходов и алгоритмов анализа влияния различных способов подачи регулятора в каскад реакторов с учетом выбора точек подачи на характеристики конечного продукта процесса сополимеризации с применением компьютерного моделирования.

Методы. При математическом моделировании процессов синтеза сополимеров применялся статистический подход (метод Монте-Карло). Разработанный авторами алгоритм основан на вычислении вероятностей осуществления элементарных реакций исследуемого процесса. В случае непрерывного производства сополимера в каскаде реакторов необходимо учитывать, что время пребывания каждой частицы реакционной смеси в реакторе подчиняется вероятностному распределению. Реализация алгоритма позволяет имитировать образование макромолекул сополимера на уровне частиц, что дает возможность вычислять его усредненные молекулярные характеристики и исследовать микроструктуру на основе данных, полученных в результате моделирования.

Результаты. Методами математического моделирования построены зависимости характеристической вязкости от номера реактора и конверсии. Результаты расчетов показали удовлетворительное согласование с экспериментальными данными, полученными на производстве. Построены зависимости молекулярно-массового распределения сополимера, среднемассовой молекулярной массы и коэффициента микрогетерогенности от номера реактора для различных режимов подачи регулятора — в две и/или три точки каскада реакторов. Анализ результатов моделирования и расчетов подтвердил влияние способа добавления регулятора в реакторы каскада на молекулярные характеристики сополимера.

Выводы. Анализ структуры молекулярных звеньев бутадиен-стирольного сополимера показал снижение среднемассовой молекулярной массы конечного продукта и увеличение его жесткости при трехточечном режиме регулирования процесса.

Ключевые слова

сополимеризация, каскад реакторов, бутадиен, стирол, третичный додецилмеркаптан, статистическое моделирование, метод Монте-Карло, молекулярно-массовое распределение, полидисперсность, микрогетерогенность

Поступила: 28.06.2024
Доработана: 26.07.2024
Принята в печать: 21.10.2024

Для цитирования

Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование процесса синтеза бутадиен-стирольного каучука: влияние подачи регулятора на характеристики продукта. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):555–564. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

RESEARCH ARTICLE

Computer modeling of the synthesis of styrene–butadiene rubber: Influence of the feed of a chain transfer agent on the characteristics of the product

Tatiana A. Mikhailova✉, Svetlana A. Mustafina

Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: T.A.Mikhailova@yandex.ru

Abstract

Objectives. To develop mathematical approaches and algorithms for analyzing the influence of various methods for feeding a chain transfer agent to a cascade of reactors, taking into account the choice of feed points on the characteristics of the final product of copolymerization using computer modeling.

Methods. The processes of synthesis of copolymers were mathematically modeled using a statistical approach (Monte Carlo method). The developed algorithm is based on calculating the probabilities of elementary reactions in the process under study. In the case of continuous production of the copolymer in a cascade of reactors, it must be taken into account that the residence time of each particle of the reaction mixture in the reactor is subject to a probability distribution. The algorithm models the formation of copolymer macromolecules at the particle level, permitting the average molecular characteristics of the copolymer to be calculated and its microstructure to be studied based on modeling results.

Results. The dependencies of the intrinsic viscosity on the reactor number and conversion were constructed by means of mathematical modeling. The calculation results showed satisfactory agreement with the experimental data obtained in production. The dependencies of the molecular weight distribution of the copolymer, the weight-average molecular weight, and the microheterogeneity index on the reactor number were constructed for various methods of feed of the chain transfer agent, i.e., to two and/or three points of the reactor cascade. The modeling and calculation results confirmed the influence of the method of adding the chain transfer agent to the cascade reactors on the molecular characteristics of the copolymer.

Conclusions. The analysis of the structure of the molecular units of the styrene–butadiene copolymer showed a decrease in the weight-average molecular weight of the final product and an increase in its stiffness in the case of the three-point feed of the chain transfer agent.

Keywords

copolymerization, reactor cascade, butadiene, styrene, tertiary dodecyl mercaptan, statistical modeling, Monte Carlo method, molecular weight distribution, polydispersity, microheterogeneity

Submitted: 28.06.2024

Revised: 26.07.2024

Accepted: 21.10.2024

For citation

Mikhailova T.A., Mustafina S.A. Computer modeling of the synthesis of styrene–butadiene rubber: Influence of the feed of a chain transfer agent on the characteristics of the product. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):555–564. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

ВВЕДЕНИЕ

В современной индустрии производство синтетических материалов, в частности каучука, является одной из ключевых отраслей, способствующих прогрессу в различных областях, таких как автомобилестроение, химическая промышленность, медицина и других. Тем не менее разработка, модификация и оптимизация технологических процессов их производства остаются актуальными задачами, требующими учета множества факторов и параметров.

Натуральный каучук не обладает необходимыми качествами для создания качественных резинотехнических изделий, вследствие этого существует большое разнообразие видов синтетического каучука. В основе его изготовления в промышленных условиях лежат процессы полимеризации/сополимеризации [1]. Получаемый продукт, в отличие от натурального каучука, устойчив к влиянию окружающей среды, высокоэластичен и выдерживает низкие температуры. Формирующийся в процессе материал впоследствии перерабатывается в резину посредством вулканизации.

Бутадиен-стирольный синтетический каучук из группы каучуков общего назначения является наиболее распространенным по сравнению с другими каучуками крупной тоннажности. В мировом производстве его доля составляет чуть более 30%. Он используется для изготовления различных резинотехнических изделий (автомобильных ковров, шлангов, обувных подошв, кабельной изоляции и т.п.), при этом основной областью применения является изготовление шин для легковых автомобилей [2].

В производстве синтетических каучуков на основе бутадиена и стирола осуществляется процесс свободно-радикальной бутадиен-стирольной сополимеризации в водной эмульсии. Данный процесс осуществляется при низких температурах (5–6°C) в непрерывном режиме одновременно в нескольких аппаратах, объединенных в каскад из 9–12 реакторов с мешалкой, который представлен на рис. 1 в качестве составляющей схемы производства. При этом непрерывно осуществляется поступление потока реакционной смеси в первый реактор каскада и вывод продуктов взаимодействия из последнего реактора [3]. Описанный подход проведения процесса значительно снижает затраты на эксплуатацию реакторов, продлевает общий срок службы, обеспечивает устойчивость технологического процесса и, следовательно, стабильность выпускаемого продукта [4].

Одним из важных технологических параметров, влияющих на свойства полимерного продукта, является режим подачи регулятора, т.е. его количество, скорость подачи, точки подачи и момент времени подачи.

Изменение режима подачи регулятора может существенно повлиять на молекулярную массу, структуру и свойства формируемого продукта, что напрямую связано с его эксплуатационными характеристиками [5].

Математическое моделирование процессов полимеризации и сополимеризации играет важную роль в изучении различных аспектов их протекания, а, соответственно, и в оптимизации рассматриваемых процессов [6]. Исследования на основе построения математической модели ориентированы на вычисление характеристик формируемого сополимера и продукта, получаемого на его основе, на поиск режимов оптимизации управления параметрами процесса и анализ их взаимного влияния в условиях промышленного производства [7].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния различных режимов подачи регулятора в каскад реакторов на характеристики сополимерного продукта на основе компьютерной имитации процесса. Проведение вычислительных экспериментов на основе компьютерной модели способствует существенному снижению издержек на проведение экспериментов в лабораторных и, особенно, в промышленных условиях в режиме реального времени.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ранее авторами в работах [8, 9] был предложен алгоритм моделирования процесса сополимеризации, протекающего в непрерывном режиме в каскаде реакторов. Данный алгоритм основан на методе Монте-Карло согласно подходу, предложенному

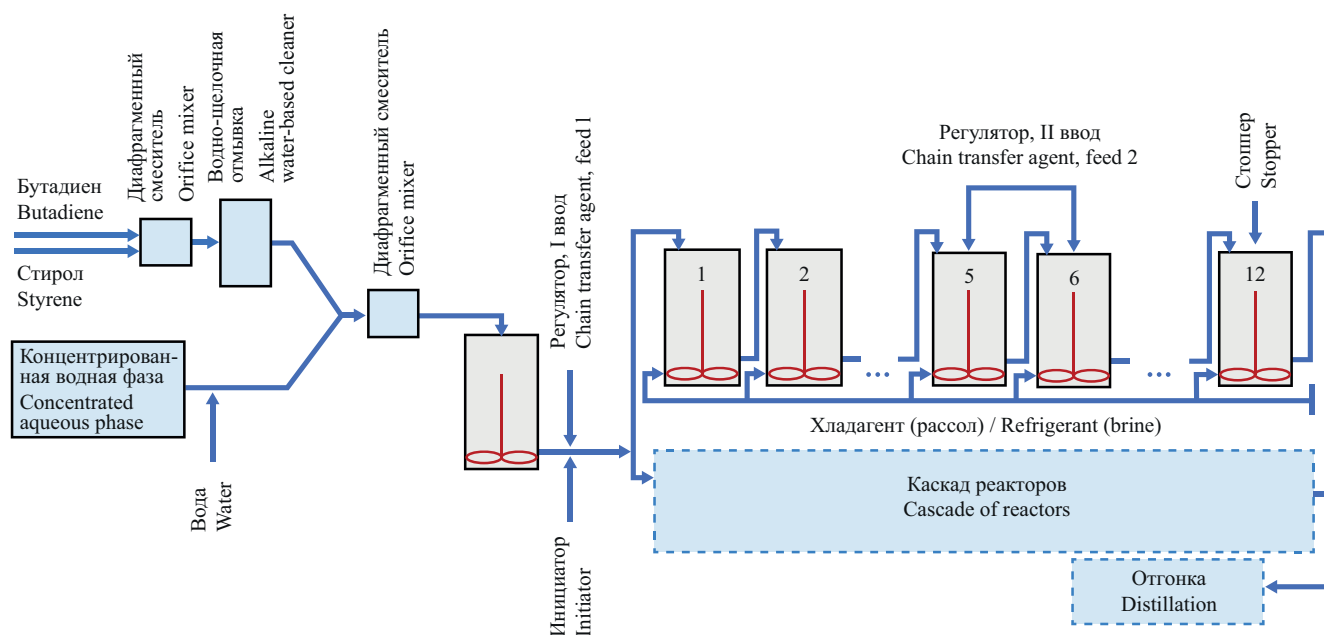


Рис. 1. Схема непрерывного производства синтетического каучука путем эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом

Fig. 1. Scheme of continuous production of synthetic rubber by emulsion copolymerization of butadiene with styrene

Д. Гиллеспи [10, 11]. Основой алгоритма является цикл, включающий следующую последовательность этапов, которые реализуются в определенные моменты времени:

- вычисление скоростей реакций при текущем соотношении частиц в реакторе;
- расчет вероятностей их осуществления на основе значений скоростей и последовательное их расположение на отрезке $[0, 1]$;
- генерация случайного числа на том же отрезке, определение части отрезка, которая содержит случайное число, и выбор соответствующей части отрезка реакции;
- имитация выбранной реакции на уровне изменения количества соответствующих типов частиц реакционной смеси (например, увеличение длины растущих макромолекул и уменьшение количества мономеров при имитации реакции роста и т.п.).

Условием остановки цикла является достижение определенного условия, например, получение предварительно заданного значения конверсии мономеров.

Поскольку синтез бутадиен-стирольного каучука в промышленных условиях протекает в непрерывном режиме параллельно в нескольких реакторах каскада, следует принимать во внимание, что каждому элементу реакционной смеси свойственно свое время пребывания в реакторе. В рамках предлагаемой модели стоит отметить, что время пребывания является случайной величиной, характеризующейся вероятностной функцией распределения $p(t)$ [12].

Вероятности того, какие реакции могут происходить в каждом из реакторов каскада в конкретный момент времени, зависят напрямую оттого, какие типы частиц реакционной смеси (мономер, инициатор, регулятор, макромолекулы сополимера) и в каком количестве находятся в этих реакторах.

Выбранной для моделирования реакции ставится в соответствие время ее осуществления:

$$\Delta t = \frac{1}{R_{\text{sum}}} \ln\left(\frac{1}{r_p}\right),$$

здесь R_{sum} аккумулирует значения всех скоростей, возможных к осуществлению элементарных реакций, вероятность которых не является нулевой, r_p — случайное число, сгенерированное на отрезке $[0, 1]$.

Вероятность события — нахождение исследуемой частицы в рассматриваемом реакторе каскада на протяжении времени от t до $t + dt$ — задается величиной $p(t)dt$. Функция $p(t)$ зависит от того, какой тип реактора применяется в технологии процесса. В данном случае реакторы в каскаде являются реакторами идеального смешения непрерывного действия, и $p(t)$ представляет собой следующую зависимость:

$$p(t) = \left(\frac{n}{\tau}\right)^n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{\tau}}, \quad (1)$$

где τ — среднее время нахождения частиц реакционной смеси в одном реакторе (ч), n — число аппаратов в каскаде реакторов [13].

На рис. 2 представлена зависимость, которая показывает, как по времени своего пребывания распределены компоненты реакционной смеси в случае использования в процессе каскада из 11 реакторов, имеющих объем 10.8 м^3 , в которых смесь движется с объемным расходом потока $C_f = 9.5982 \text{ м}^3/\text{ч}$. Для заданных параметров среднее время пребывания частиц реакционной смеси в одном реакторе составляет 1.125 ч , чему соответствует на графике пик представленной кривой.

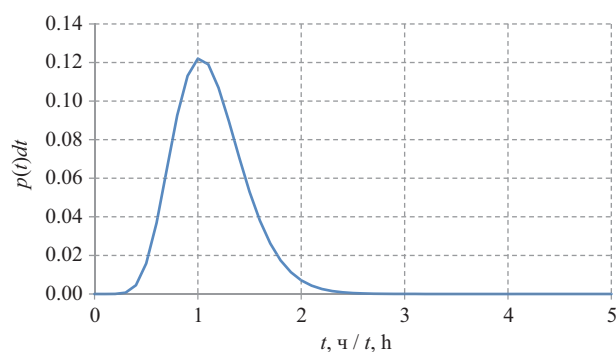


Рис. 2. Распределение по времени пребывания в каскаде из 11 реакторов

Fig. 2. Residence time distribution in a cascade of 11 reactors

Чтобы симитировать протекание процесса сополимеризации в каскаде реакторов идеального смешения непрерывного действия, нужно для каждой составляющей смеси (молекулы и макромолекулы) определить время пребывания в текущем реакторе, используя распределение (1). В этом случае для отрезка времени от 0 до t_{max} подбирается такой шаг разбиения dt , чтобы события, соответствующие всем вариантам времени пребывания, образовывали полную группу событий. В рассматриваемом на рис. 2 случае таким отрезком времени является отрезок от 0 до 5 ч с шагом 0.1 ч.

Чтобы для каждой отдельной частицы реакционной смеси определить, какой промежуток времени она находилась в рассматриваемом реакторе, генерируется новое случайное значение из отрезка $[0, 1]$ и подбирается значение f , чтобы выполнялось следующее неравенство:

$$\sum_{i=1}^{f-1} p((f-1) \cdot dt) < r_p < \sum_{i=1}^f p(f \cdot dt).$$

Это характеризует, в какой части отрезка находится сгенерированное значение, и, соответственно, для рассматриваемой частицы время пребывания в текущем реакторе будет определено как $f \cdot dt$. Поэтому нужно дополнительно следить за моментом времени перевода частиц реакционной смеси в следующий реактор после того, как истекло время их пребывания в текущем реакторе.

В результате проводится моделирование формирования сополимера в каскаде последовательно-соединенных реакторов. В рамках модели учитывается постоянное поступление в первый реактор исходной смеси частиц различного типа и отвод образовавшегося сополимера. Данный подход к рассмотрению молекул смеси и макромолекул продукта на уровне частиц позволяет перейти к вычислению его характеристик — молекулярно-массовых и вязкостных.

Данные о всех частицах, участвующих в процессе, в том числе и сформированных во время его осуществления, можно узнать в любой момент времени, при достижении конкретных значений конверсии мономеров, а также в точке выхода из каждого реактора. Подобный подход позволяет получать следующую информацию для каждого реактора:

- количество частиц каждого мономера, инициатора и регулятора;
- количество активных и неактивных макромолекул каждого типа, длину цепи и структуру состава каждой из них; в том случае, если дополнительно сохранять данные о том, какие два или три звена цепи находятся в конце, можно описать, из каких типов диад и триад звеньев состоит структура макромолекул соединения через доли их содержания;
- молекулярно-массовые (среднечисленная M_n и среднемассовая M_w молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение — ММР) и вязкостные характеристики сополимерного продукта (характеристическая вязкость и вязкость по Муни) [14–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами была создана программа для проведения вычислительных экспериментов. В результате на основе представленного подхода проводился расчет процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в нескольких реакторах идеального смешения непрерывного действия, последовательно составляющих каскад (для реализации применялись языки программирования C# и Visual C++).

Проведение вычислительных экспериментов позволило оценить влияние производственной рецептуры или режима подачи различных реагентов на свойства образующегося сополимера или продукта, получаемого на его основе. В частности, рассмотрим, какое воздействие на свойства оказывает изменение

режима подачи регулятора на примере ведения процесса в каскаде из 11 реакторов идеального смешения непрерывного действия при следующих значениях загружаемой смеси:

- массовая нагрузка по мономерам — 3.5 т/ч (100 мас.частей в час (мас.час./ч), дозировка бутадиена — 70 мас.час./ч, стирола — 30 мас.час./ч),
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана) — 0.054 мас.час./ч,
- соотношение вода/мономеры = 220 : 100,
- рабочий объем реактора — 10.8 м³,
- объемный расход потока — 9.5982 м³/ч.

Экспериментальные данные для заданной рецептуры (таблица) получены в центральной заводской лаборатории АО «СНХЗ» (Республика Башкортостан) [8]. Для контроля молекулярной массы сополимера применен регулятор *трет*-додецилмеркаптан с подачей в несколько точек каскада реакторов. Регулятор непрерывно подавался в первый реактор в количестве 0.125 мас.час./ч и в третий и шестой реакторы в количестве 0.027 мас.час./ч.

По предложенному авторами подходу проведен вычислительный эксперимент № 1, имитирующий 30 ч ведения процесса согласно описанной рецептуре. Полученные результаты сравнивались с результатами производственного эксперимента (таблица).

На рис. 3 изображено, как меняется характеристическая вязкость сополимера на протяжении каскада реакторов. На рис. 4 представлена аналогичная зависимость от общей конверсии мономеров. Можно отметить, что в первом реакторе каскада результат вычислительного эксперимента отклонялся максимально от производственных данных (30%), но далее со временем протекания процесса на выходе из последнего реактора каскада расхождение составило 3.6%, что демонстрирует согласование результатов экспериментов.

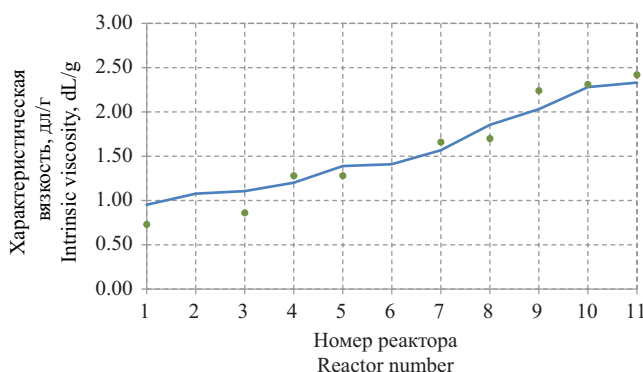


Рис. 3. Изменение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) значений характеристической вязкости в зависимости от номера реактора

Fig. 3. Dependencies of the calculated (line) and experimental (points) values of intrinsic viscosity along the reactor cascade

Таблица. Результаты проведения эксперимента на производстве

Table. Results of production experiment

Номер реактора Reactor number	Вязкость по Муни Mooney viscosity	Характеристическая вязкость, дл/г Intrinsic viscosity, dL/g	Конверсия мономеров, % Monomer conversion, %
1	—	0.73	5.5
2	—	—	14.1
3	—	0.86	23.7
4	—	1.28	29.6
5	—	1.28	32.0
6	—	—	41.8
7	38	1.66	51.3
8	—	1.70	55.8
9	79	2.24	64.0
10	—	2.31	69.0
11	87	2.42	70.4

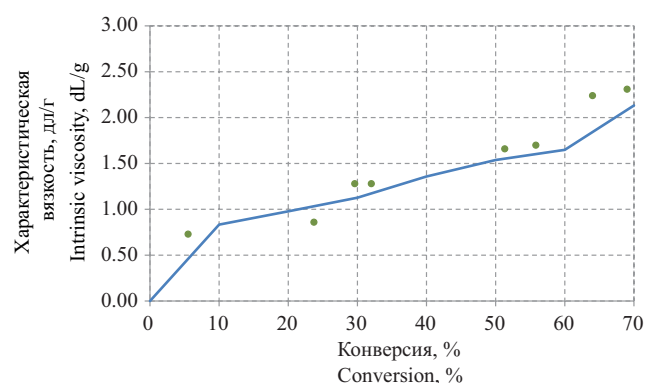


Рис. 4. Изменение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) значений характеристической вязкости в зависимости от конверсии мономеров

Fig. 4. Dependencies of the calculated (line) and experimental (points) values of intrinsic viscosity on conversion of monomers

Поведение кривой характеристической вязкости образующегося сополимера связано с изменением количества регулятора в реакторах каскада (рис. 5). Более половины загруженной порции регулятора расходуются в первом и втором реакторах, что существенно замедляет в них темп роста характеристической вязкости по сравнению с реакторами второй половины каскада.

Добавочная подача регулятора происходит во второй раз в третий реактор, а в третий раз в шестой реактор каскада. В результате можно наблюдать, что характеристическая вязкость продукта меняется медленно — с 1.10 дл/г в третьем реакторе до 1.41 дл/г в шестом реакторе, но в силу активного расходования частиц регулятора и, соответственно, их меньшего количества в последних реакторах каскада можно наблюдать активный рост молекулярной массы и характеристической вязкости сополимера.

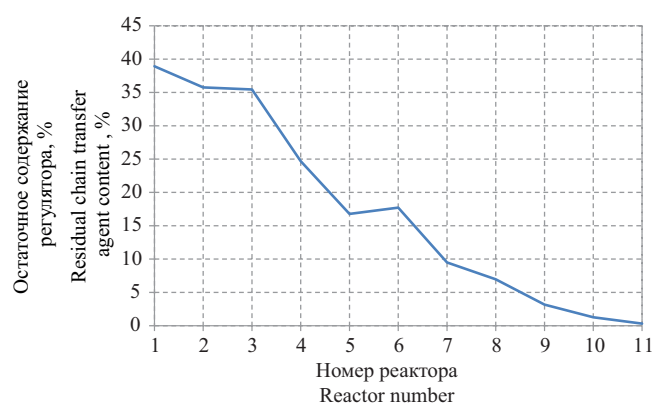


Рис. 5. Изменение расчетного остаточного содержания регулятора относительно начального количества в зависимости от номера реактора

Fig. 5. Dependence of the calculated residual chain transfer agent content along the reactor cascade

Аналогичное изменение также можно наблюдать и на графике, демонстрирующем, как повышается полидисперсность сополимера — отношение средне-массовой молекулярной массы к среднечисленной — с увеличением порядкового номера реактора (рис. 6). Изменение значений в реакторах каскада происходит в диапазоне от 2 ед. до 4.3 ед., что соответствует стандартам для бутадиен-стирольного каучука, получаемого в результате низкотемпературной свободно-радикальной сополимеризации [3].

Молекулярно-массовое распределение отражает картину дифференциации макромолекул с различной молекулярной массой в сополимере, т.е. в каком пропорциональном соотношении они находятся. Для его построения по данным о всех цепях сформированного сополимера, полученным после проведения вычислительного эксперимента, по аналогии

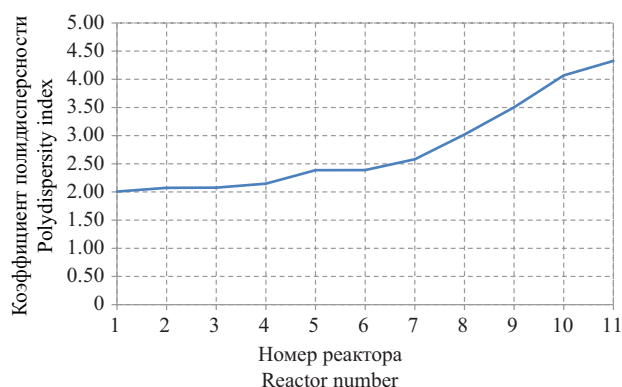


Рис. 6. Изменение вычисленных значений коэффициента полидисперсности в зависимости от номера реактора

Fig. 6. Calculated polydispersity dependence along the reactor cascade

с проведением гель-хроматографии необходимо фракционировать «мертвые» макромолекулы сополимера, покинувшие последний реактор каскада. Для этого формируются группы (фракции), молекулярная масса макромолекул в которых отличается друг от друга на величину ΔM . Далее для каждой сформированной группы вычисляется отношение суммы молекулярных масс макромолекул группы к сумме молекулярных масс макромолекул всех групп, т.е. массовая доля фракции, которую необходимо нормализовать, разделив полученное значение на ΔM [8]. В рассматриваемом случае построенная кривая, отражающая изменение нормализованной массовой доли с увеличением массы группы, представлена на рис. 7 для двух временных точек — после 15 ч и после 30 ч имитации процесса.

Предлагаемый подход к моделированию и разработанная на его основе программа дают возможность изучить, как при изменении технологической схемы ведения процесса сополимеризации в промышленных условиях или его рецептуры меняется микроструктура сополимера, т.е. исследовать последовательности соединения звеньев бутадиена и стирола в макромолекулах. Далее в работе рассмотрим дополнительные варианты непрерывной подачи регулятора и их влияние на показатели продукта, при этом сохраняя его общее количество на прежнем уровне:

- в две точки с большим количеством регулятора во второй половине каскада реакторов: первая точка (1-й реактор) — 0.125 мас.час./ч, вторая точка (6-й реактор) — 0.054 мас.час./ч (вычислительный эксперимент № 2);
- в три точки с иным распределением регулятора: первая точка (1-й реактор) — 0.109 мас.час./ч, вторая точка (3-й реактор) — 0.035 мас.час./ч,

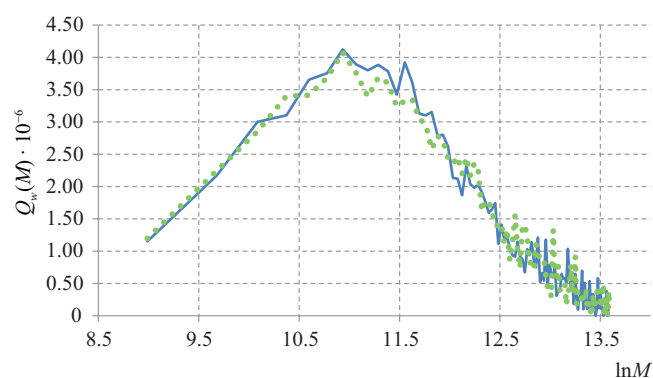


Рис. 7. Дифференциальная кривая ММР сополимера: пунктир — 15 ч, сплошная линия — 30 ч имитации процесса

Fig. 7. Differential molecular weight distribution curve of the copolymer after 15 h (dotted line) and 30 h (solid line) of process modeling

третья точка (6-й реактор) — 0.035 мас.час./ч (вычислительный эксперимент № 3).

Далее на рисунках линией представлены зависимости, полученные в результате применения трехточечного режима подачи регулятора согласно производственному эксперименту (вычислительный эксперимент № 1), крупным пунктиром — в результате применения двухточечного режима подачи регулятора (вычислительный эксперимент № 2), мелким пунктиром — в результате применения трехточечного режима подачи с иным распределением регулятора (вычислительный эксперимент № 3).

На рис. 8–9 можно увидеть, как именно меняются среднемассовая молекулярная масса сополимера и коэффициент микрогетерогенности в реакторах каскада для описанных выше вариантов подачи регулятора (зависимость количества остаточного содержания регулятора от относительного начального количества

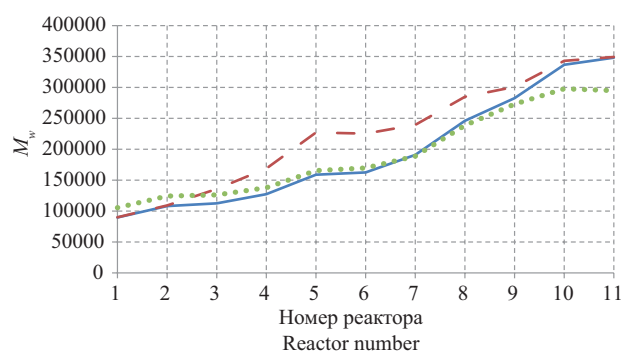


Рис. 8. Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от номера реактора

Fig. 8. Dependencies of the weight-average molecular weight along the reactor cascade

от номера реактора каскада для каждого случая представлена на рис. 10).

На рис. 11–13 изображены зависимости изменения долей различных типов диад в макромолекулах сополимера от номера реактора в результате применения режима подачи регулятора в первый, третий и шестой реакторы каскада в соответствии со схемой проведения эксперимента на производстве.

Можно отметить, что изменение способа добавления регулятора в каскад реакторов — выбор точек подачи — оказывает влияние на характеристики формируемого сополимера, а именно трехточечная подача регулятора способствует снижению средне-массовой молекулярной массы образующегося продукта, сужению диапазона изменения коэффициента микрогетерогенности и соответствующему снижению склонности к образованию длинных блоков в сополимере.

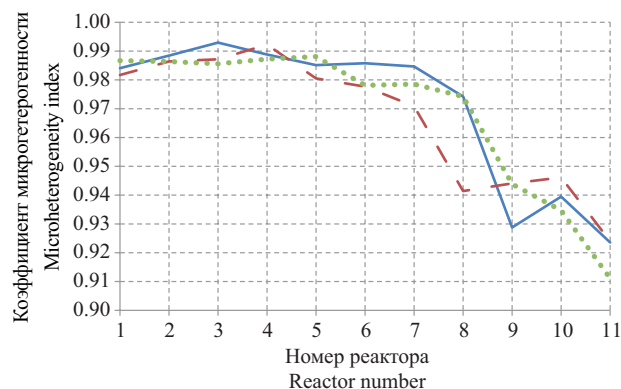


Рис. 9. Динамика коэффициента микрогетерогенности сополимера в зависимости от номера реактора

Fig. 9. Dependencies of the microheterogeneity index of the copolymer along the reactor cascade

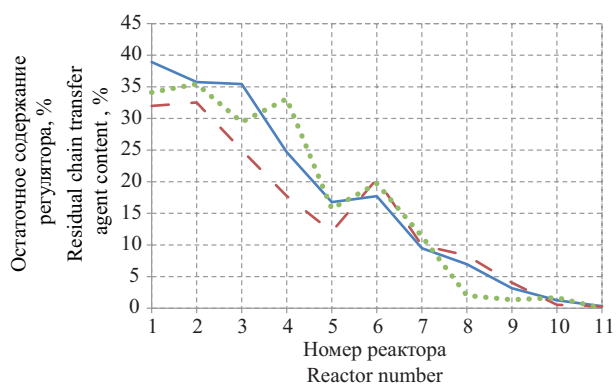


Рис. 10. Изменение расчетного остаточного содержания регулятора относительно начального количества в зависимости от номера реактора

Fig. 10. Calculated residual chain transfer agent content dependencies along the reactor cascade

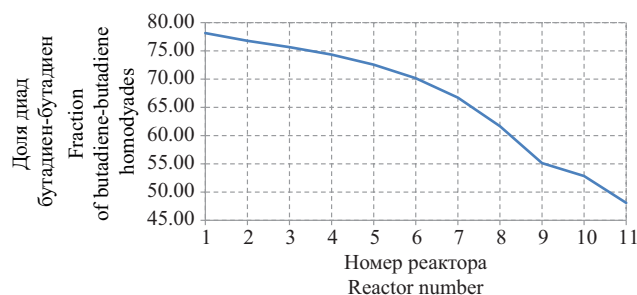


Рис. 11. Изменение доли гомодиад «бутадиев–бутадиев» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

Fig. 11. Dependence of the fraction of butadiene–butadiene homodyads in copolymer chains along the reactor cascade

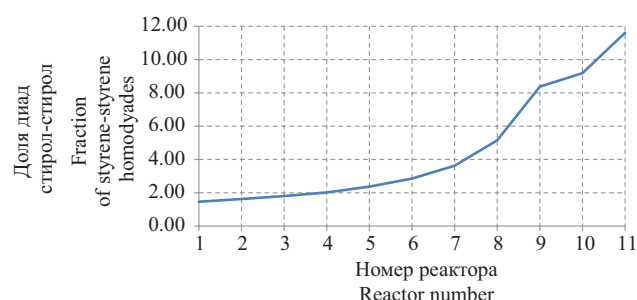


Рис. 12. Изменение доли гомодиад «стирол–стирол» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

Fig. 12. Dependence of the fraction of styrene–styrene homodyads in copolymer chains along the reactor cascade

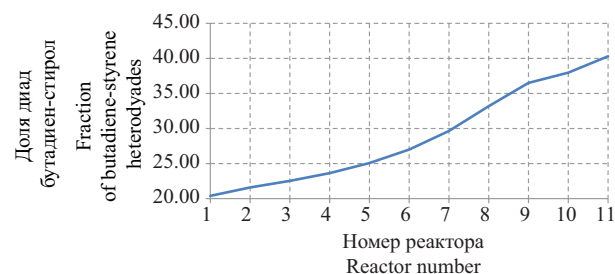


Рис. 13. Изменение доли гетеродиад «бутадиев–стирол» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

Fig. 13. Dependence of the fraction of butadiene–styrene heterodyads in copolymer chains along the reactor cascade

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенный подход, основанный на имитации формирования макромолекул бутадиев-стирольного сополимера методом Монте-Карло, адекватно описывает его производство, проводящееся непрерывным способом в каскаде реакторов идеального смешения. Благодаря информации, полученной в ходе моделирования, можно исследовать молекулярно-массовые и вязкостные

свойства формируемого сополимера в динамике при постоянном расходе сырья и различных вариантах технологической рецептуры производства, что позволяет оценивать влияние используемого в производстве режима. На основании результатов проведенных вычислительных экспериментов отмечено: с увеличением времени ведения процесса растет доля высокомолекулярных фракций сополимера. Это происходит по причине увеличения содержания гомодиад стирола в формирующихся цепях сополимера, а это, в свою очередь, делает менее эластичным продукт, производящийся на его основе. Дробная подача регулятора в три реактора способствует тому, что молекулярная масса конечного продукта уменьшается, сужается разброс значений коэффициента микрогетерогенности и, как следствие, снижается вероятность образования длинных блоков в сополимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржаков М.С. и др. *Высокомолекулярные соединения*; под ред. А.Б. Зезина. М.: Юрайт; 2024. 340 с. ISBN 978-5-534-01322-1
2. Carpio R.R., Feital T., Câmara M.M., *et al.* Digital Twin for the SBR Cold Emulsion Copolymerization Process. *Macromol. React. Eng.* 2024;18(3):2300055. <https://doi.org/10.1002/mren.202300055>
3. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. *Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука*. М.: Альянс; 2017. 224 с.
4. Маевский В.К. Стабилизация показателей качества полимера в химическом реакторе. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2022;60(86):75–82. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-60-86-75-82>
5. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. *Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии*. М.: Юрайт; 2018. 499 с. ISBN 978-5-534-06991-4
6. Gartner III T.E., Jayaraman A. Modeling and simulations of polymers: A Roadmap. *Macromolecules*. 2019;52(3): 755–786. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>
7. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмүллин Р.Т. *Методы исследования свойств полимеров: учебное пособие*. Казань: КГТУ; 2002. 603 с. ISBN 5-7882-0221-3
8. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. *Исследование процессов промышленного синтеза полимеров методами математического моделирования с применением технологий облачных вычислений: монография*. Уфа: Уфимский университет науки и технологий, РИЦ; 2023. 164 с.
9. 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(68):210–217. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-2-210-217>

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-21-00186, <https://rscf.ru/project/24-21-00186/>.

Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-21-00186, <https://rscf.ru/project/24-21-00186/>.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

REFERENCES

1. Arzhakov M.S., *et al.* *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Molecular Compounds)*. Moscow: Yurait; 2024. 340 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-01322-1
2. Carpio R.R., Feital T., Câmara M.M., *et al.* Digital Twin for the SBR Cold Emulsion Copolymerization Process. *Macromol. React. Eng.* 2024;18(3):2300055. <https://doi.org/10.1002/mren.202300055>
3. Kirpichnikov P.A., Beresnev V.V., Popova L.M. *Al'bom tekhnologicheskikh skhem osnovnykh proizvodstv promyshlennosti sinteticheskogo kauchuka (Album of Technological Schemes of the Main Productions of the Synthetic Rubber Industry)*. Moscow: Al'yans; 2017. 224 p. (in Russ.).
4. Maevskii V.A. Stabilization of polymer quality indicators in a chemical reactor. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2022;60(86):75–82 (in Russ.). <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-60-86-75-82>
5. Kafarov V.V., Dorokhov I.N. *Sistemnyi analiz protsessov khimicheskoi tekhnologii: osnovy strategii (System Analysis of Chemical Technology Processes: Fundamentals of Strategy)*. Moscow: Yurait; 2018. 499 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-06991-4
6. Gartner III T.E., Jayaraman A. Modeling and simulations of polymers: A Roadmap. *Macromolecules*. 2019;52(3): 755–786. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>
7. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya svoistv polimerov (Methods for Studying the Properties of Polymers)*. Textbook. Kazan: KSTU; 2002. 603 p. (in Russ.). ISBN 5-7882-0221-3
8. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. *Issledovanie protsessov promyshlennogo sinteza polimerov metodami matematicheskogo modelirovaniya s primeneniem tekhnologii oblachnykh vychislenii (Study of the Processes of Industrial Synthesis of Polymers by Mathematical Modeling Methods with Cloud Computing Technologies)*. Monograph. Ufa: Editorial and Publishing Center of UUST; 2023. 164 p. (in Russ.).

10. Gillespie D. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *J. Phys. Chem.* 1977;81(25):2340–2361. <https://doi.org/10.1021/j100540a008>
11. Trigilio A.D., Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., *et al.* Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(41):18357–18386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>
12. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах: пер. с англ. Л.: Химия; 1989. 327 с.
13. Rawlings J.B., Ekerdt J.G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Madison: Nob Hill Publishing; 2002. 610 p.
14. Mikhailova T., Mustafina S., Mikhailov V. Automation of data processing of the results of the chemical experiment on modeling the production of synthetic rubber using Microsoft Excel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021;2092(1):012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2092/1/012003>
15. Miftakhov E., Mustafina S., Mikhailova T., *et al.* Application of cloud computing technologies for the study of physical and chemical processes. In: *The 2022 8th International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*. IEEE; 2022. 4 p. <https://doi.org/10.1109/ITNT55410.2022.9848608>
9. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A. Modeling of continuous free-radical butadiene-styrene copolymerization process by the Monte Carlo method. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2016;2(68):210–217 (in Russ.). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-2-210-217>
10. Gillespie D. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *J. Phys. Chem.* 1977;81(25):2340–2361. <https://doi.org/10.1021/j100540a008>
11. Trigilio A.D., Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., *et al.* Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(41):18357–18386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>
12. Aris R. *Analiz protsessov v khimicheskikh reaktorakh (Analysis of Processes in Chemical Reactors)*: transl. from Engl. Leningrad: Khimiya; 1989. 327 p. (in Russ.). [Aris R. *Introduction to the Analysis of Chemical Reactors*. NJ: Prentice Hall; 1965. 337 p.]
13. Rawlings J.B., Ekerdt J.G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Madison: Nob Hill Publishing; 2002. 610 p.
14. Mikhailova T., Mustafina S., Mikhailov V. Automation of data processing of the results of the chemical experiment on modeling the production of synthetic rubber using Microsoft Excel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021;2092(1):012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2092/1/012003>
15. Miftakhov E., Mustafina S., Mikhailova T., *et al.* Application of cloud computing technologies for the study of physical and chemical processes. In: *The 2022 8th International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*. IEEE; 2022. 4 p. <https://doi.org/10.1109/ITNT55410.2022.9848608>

Об авторах

Михайлова Татьяна Анатольевна, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры математического и компьютерного моделирования, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ) (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32). E-mail: t.a.mikhailova@yandex.ru. Scopus Author ID 56177484100, ResearcherID Q-7593-2017, SPIN-код РИНЦ 3569-2170, <https://orcid.org/0000-0002-9096-4385>

Мустафина Светлана Анатольевна, д.ф.-м.н., профессор, проректор по цифровой трансформации, заведующий кафедрой математического и компьютерного моделирования, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ) (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32). E-mail: mustafina_sa@mail.ru. Scopus Author ID 6603592002, ResearcherID O-6833-2015, SPIN-код РИНЦ 1120-5035, <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

About the authors

Tatiana A. Mikhailova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Docent, Associate Professor, Department of Mathematical and Computer Modeling, Ufa University of Science and Technology (UUST) (32, Zaki Validi ul., Ufa, 450076, Russia). E-mail: t.a.mikhailova@yandex.ru. Scopus Author ID 56177484100, ResearcherID Q-7593-2017, RSCI SPIN-code 3569-2170, <https://orcid.org/0000-0002-9096-4385>

Svetlana A. Mustafina, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Vice-Rector for Digital Transformation, Head of the Department of Mathematical and Computer Modeling, Ufa University of Science and Technology (UUST) (32, Zaki Validi ul., Ufa, 450076, Russia). E-mail: mustafina_sa@mail.ru. Scopus Author ID 6603592002, ResearcherID O-6833-2015, RSCI SPIN-code 1120-5035, <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.
119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.
Подписано в печать 27.12.2024.
Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 10.75.
Тираж 100 экз. Заказ № 2067.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Signed to print on December 27, 2024.
Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 10.75.
100 copies. Order no. 2067.

Подписку на печатную версию журнала
Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the
Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru. Subscription index: **36924**.