

УДК: 678.4; 519.245
DOI 10.26456/vtchem2020.4.16

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА НЕОДИМСОДЕРЖАЮЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

С.А. Мустафина¹, Т.А. Михайлова², Э.Н. Мифтахов²,
В.А. Михайлов³

¹ *Башкирский государственный университет,*

² *Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,*

³ *Казанский (Приволжский) государственный университет,*

Институт вычислительной математики и информационных технологий

В статье предложен алгоритм моделирования периодического процесса полимеризации, основанный на методе Монте-Карло. Аprobация алгоритма осуществляется на примере процесса растворной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе хлорида неодима, лежащей в основе промышленного производства изопренового синтетического каучука. В основе алгоритма лежит имитация роста каждой макромолекулы формируемого полимера и ее отслеживание. Построенная модель позволяет исследовать молекулярно-массовые характеристики полимера в зависимости от конверсии мономеров, проводить расчет молекулярно-массового распределения получаемого продукта в любой момент времени ведения процесса. На основе предложенного алгоритма разработан программный продукт для прогнозирования изменения характеристик образующегося полимера в динамике.

Ключевые слова: полимеризация, изопрен, катализатор, неодим, статистический подход, метод Монте-Карло, среднечисленная молекулярная масса, среднемассовая молекулярная масса, полидисперсность, молекулярно-массовое распределение.

В настоящее время ассортимент производимых синтетических каучуков достаточно широк. Причиной этому являются низкие качественные показатели натурального каучука для создания резинотехнических изделий. В основе промышленного производства синтетического каучука лежат процессы полимеризации и сополимеризации, исследование которых представляет собой большой интерес как для производства, так и для современной науки. Эта область исследования открывает возможности для изучения

статистических особенностей и факторов, влияющих на течение полимеризационных процессов, что позволяет их описывать с высокой точностью [1].

Одним из наиболее распространенных полимерных материалов промышленного назначения является каучук на основе изопрена, при этом он наиболее близок к натуральному каучуку по строению и свойствам. Его производство представляет собой сложный технологический процесс полимеризации изопрена в растворе изопентана в присутствии различных микрогетерогенных каталитических систем, например, в присутствии катализаторов на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима $NdCl_3$ [2].

Изучение процессов полимеризации становится возможным при построении математической модели, это позволит не только прогнозировать характеристики образующегося продукта в зависимости от рецептуры и условий ведения процесса, но и проводить его оптимизацию. Следовательно, на сегодняшний день актуальной задачей является изучение и модификация качественных показателей полимеризационных продуктов посредством применения методов математического моделирования.

Статистический подход к моделированию периодического процесса полимеризации

Одним из подходов моделирования, которые применяются в исследовании полимеризационных процессов, является статистический подход. Его использование позволяет моделировать формирование полимерных цепей при помощи случайных величин. В основе данного подхода лежит имитация роста каждой молекулы полимера: каждое звено растущей полимерной цепи рассматривается как конкретный случайный процесс условного движения вдоль полимерной молекулы, а вероятность реализации случайного процесса считается равной доле соответствующих ей молекул среди всех остальных в реакционной системе. Это позволяет исчерпывающим образом описать детальную структуру макромолекул в терминах нескольких вероятностных параметров.

Этот подход к моделированию процессов полимеризации лежит в основе имитационного метода Монте-Карло. Математическая модель при этом представляет собой совокупность частиц, соответствующих отдельным молекулам и макромолекулам, что дает возможность накапливать информацию о количестве и длине образующихся макромолекул полимера, и получать действительные значения

молекулярных характеристик продукта полимеризации в любой момент времени, что позволяет наблюдать за течением процесса в динамике [3].

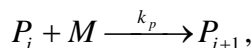
В рамках исследования применим статистический подход к моделированию процесса растворной полимеризации изопрена на каталитической системе $NdCl_3$ -нИПС-ТИБА-ПП (ИПС – изопропиловый спирт, ТИБА – триизобутилалюминий, ПП – пиперилен). Исследуемый процесс осуществляется в периодическом режиме. Промышленное производство полиизопрена предполагает предварительное гидродинамическое воздействие на каталитический комплекс с применением трубчатого турбулентного аппарата [4]. Ярко выраженным результатом этого воздействия чаще других становится изменение характера полицентровости. В частности, гидродинамическое воздействие на реакционную смесь синтеза $NdCl_3$ -нИПС приводит к формированию моноцентрового катализатора [5]. В полимеризационной системе стоит выделять два типа алюминийорганических соединений:

1) триизобутилалюминий (ТИБА), который присутствует изначально в составе каталитического комплекса;

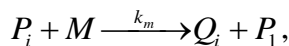
2) диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), который добавляется отдельно и оказывает сильное влияние на процесс передачи цепи, регулируя молекулярную массу макромолекул [6].

Для применения статистического подхода предварительно необходимо выписать кинетическую схему процесса. Описанная в [6] кинетическая схема полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащей каталитической системы имеет вид:

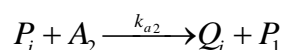
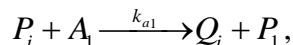
рост цепи:



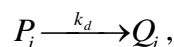
передача цепи на мономер:



передача цепи на алюминийорганическое соединение:



гибель активных центров:



где M – мономер, A – концентрация алюминийорганического соединения, P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i ; Q_i – неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i , $k_p, k_m, k_{a1}, k_{a2}, k_d$ – константы скоростей реакции роста цепи, передачи на мономер, на алюминийорганическое соединение и гибели активных центров

соответственно. В приведенной схеме не выписана стадия инициирования активных центров, поскольку для нашего случая эта стадия не является лимитирующей.

Также стоит отметить, что для неодимсодержащих катализаторов характерно, что в процессе полимеризации активные центры, как правило, не гибнут, следовательно, из кинетической схемы можно исключить стадию дезактивации активных центров.

Ранее, в работах [7-8] был представлен алгоритм моделирования периодического и непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло, реализация которого основана на методе, предложенном в 1977 г. физиком Gillespie D. для моделирования колебательных процессов. Использование алгоритма предполагает предварительное преобразование констант скоростей элементарных реакций для реакций второго порядка по формуле:

$$\tilde{k} = \frac{k}{V \cdot N_A}, \quad (1)$$

где V – объем реактора, N_A – число Авогадро. Константы скоростей реакций первого порядка не меняются.

Основными этапами предлагаемого алгоритма являются: вычисление скорости каждой реакции, вычисление вероятностей осуществления каждой реакции в данный момент времени, генерация равномерно распределенного случайного числа на отрезке от 0 до 1, определение типа разыгранной реакции и ее имитация. Данный процесс повторяется циклическим до достижения необходимого значения конверсии мономера.

Отметим, что молекулы мономера и алюминийорганических соединений характеризуются только их количеством, в то же время каждая макромолекула полимера характеризуется числом, значение которого соответствует количеству звеньев в цепи. Программная реализация алгоритма подразумевает, что все макромолекулы целесообразно хранить в динамическом массиве (наличие нескольких типов активных центров требует для каждого типа собственного динамического массива). Это позволяет получать следующую информацию: общее число цепей полимера, длину каждой цепи, среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы полимера, молекулярно-массовое распределение и т.п. [9].

Имитация выполняемой на момент реакции основана на изменении общего количества молекул тех реагентов, которые в ней участвуют. Опишем, как будет происходить процесс имитации реакций на примере отдельных стадий.

1. Рост цепи:

– уменьшение числа молекул мономера на единицу;

- выбор случайной цепи в массиве активных цепей;
 - увеличение длины выбранной цепи полимера на единицу.
2. Передача цепи на мономер:
- уменьшение числа молекул мономера на единицу;
 - выбор случайной цепи в массиве активных цепей;
 - добавление выбранной цепи в массив неактивных цепей;
 - удаление выбранной цепи из массива активных цепей;
 - добавление цепи единичной длины в массив активных цепей.
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение:
- уменьшение числа молекул алюминийорганического соединения на единицу;
 - выбор случайной цепи в массиве активных цепей;
 - добавление выбранной цепи в массив неактивных цепей;
 - удаление выбранной цепи из массива активных цепей;
 - добавление цепи единичной длины в массив активных цепей.
4. Гибель активных центров:
- выбор случайной цепи в массиве активных цепей;
 - добавление выбранной цепи в массив неактивных цепей;
 - удаление выбранной цепи из массива активных цепей.

Вычислительный эксперимент

На основе математической модели и представленного алгоритма в среде программирования Visual Studio на языках C# и Visual C++ разработан программный продукт, позволяющий проводить расчет процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы на случай наличия до четырех типов активных центров.

Для исследования процесса полимеризации был проведен вычислительный эксперимент, который проводился до конверсии мономеров 80%. При моделировании использовались условия ведения процесса и рецептура, соответствующие лабораторным (таблица 1, экспериментальные данные были получены ЦЗЛ ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак).

Таблица 1

Условия ведения процесса полимеризации изопрена

Концентрация катализатора (по $NdCl_3$)	0,035 моль/л
Соотношение $NdCl_3$ /ТИБА/пиперилен/ДФО в катализаторе	1 моль/12 моль/2 моль
Дозировка катализатора	1 моль $NdCl_3$ /10000 моль изопрена
Концентрация изоамиленов в исходной смеси	0% мас.
Концентрация изопрена в исходной смеси	15,0% мас.
Температура полимеризации	20°C

Исходя из условий проведения эксперимента были рассчитаны мольные концентрации реагентов:

- мольная концентрация изопрена – 1.39 моль/л;
- мольная концентрация диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ) – 0.000177 моль/л;
- мольная концентрация триизобутилалюминия (ТИБА) – 0.00168 моль/л;
- мольная концентрация катализатора – 0.00014 моль/л.

При этом концентрация активных центров задавалась в количестве 5% от закладываемого объема катализатора в мольном соотношении.

Построенная модель позволяет исследовать свойства продукта полимеризации и предсказывать значения молекулярных характеристик полимера. Ранее аналогичный вычислительный эксперимент был проведен на основе моделирования посредством применения кинетического подхода [10]. Результаты моделирования и лабораторного эксперимента представлены на рис.1 – рис.3, а именно, зависимости значений среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс, а также полидисперсности полимера от конверсии мономеров. Полидисперсность продукта выражается отношением M_w/M_n и позволяет характеризовать ширину молекулярно-массового распределения получаемого продукта.

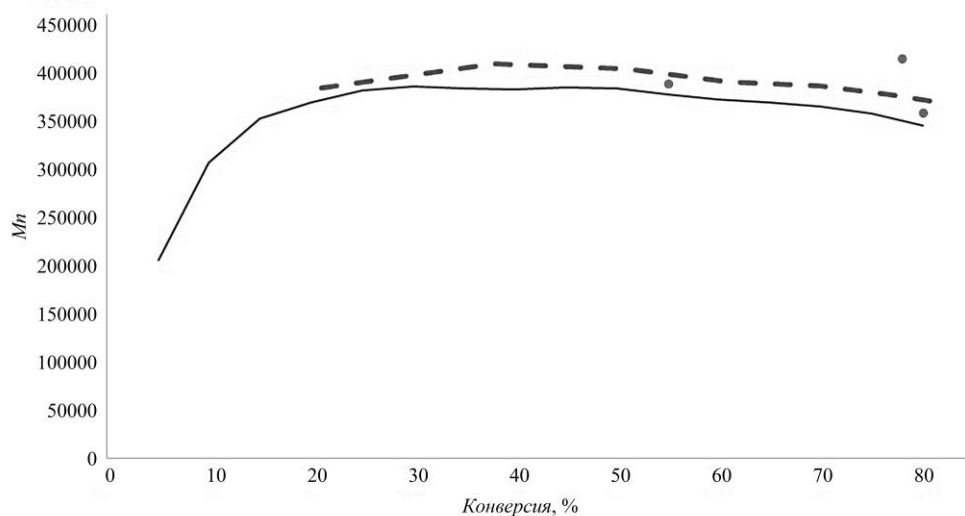


Рис. 1. Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы полиизопрена от конверсии мономера (точки – данные лабораторного эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

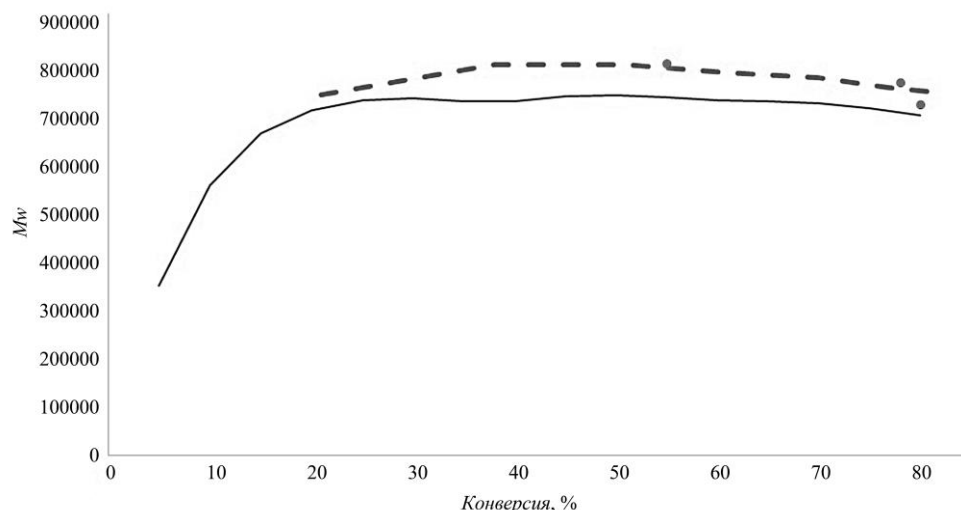


Рис. 2. Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы полиизопрена от конверсии мономера (точки – данные лабораторного эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

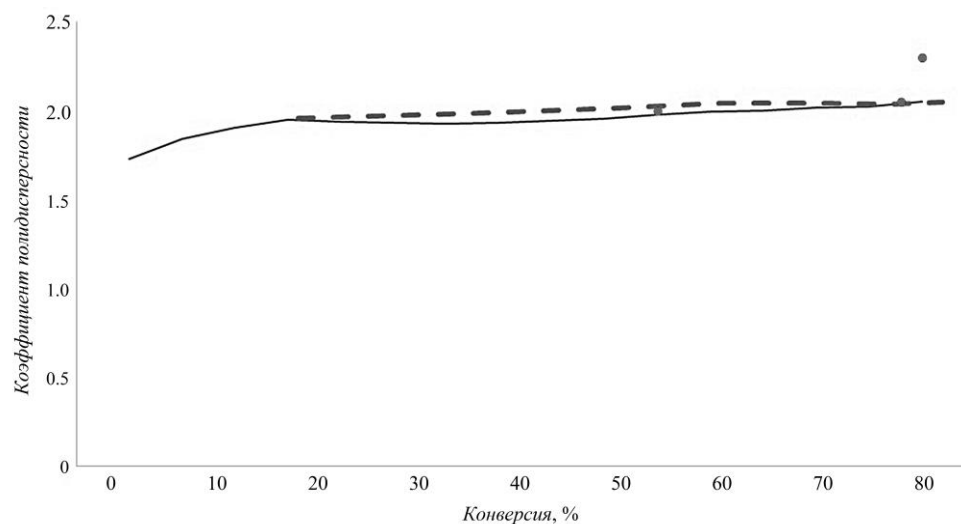


Рис. 3. Зависимость значений полидисперсности полиизопрена от конверсии мономера (точки – данные лабораторного эксперимента, пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

Результаты статистического подхода показывают удовлетворительное согласование с результатами кинетического моделирования. Относительная разница между расчетными значениями для среднечисленной молекулярной массы составляет не более 6.3%

(максимальное значение соответствует конверсии 80%), для среднемассовой молекулярной массы – не более 7.8% (максимальное значение соответствует конверсии 50%), для полидисперсности – не более 2.8% (максимальное значение соответствует конверсии 50%). По достижении конверсией мономеров значения 80% значение коэффициента полидисперсности составляет 2.05, что характерно для моноцентровых каталитических систем.

Любой образец полимера характеризуется присутствием макромолекул различных размеров, следовательно, для оценки качества образующегося продукта важное значение имеет картина молекулярно-массового распределения. Молекулярно-массовое распределение демонстрирует соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы.

На рис. 4 представлено сравнение кривых молекулярно-массового распределения полиизопрена, для построения которых применялся как кинетический подход (использование модельного распределения Флори в совокупности с решением прямой задачи), так и статистический подход (модификация метода Монте-Карло). В отличие от кинетического подхода, работающего лишь с применением модельных функций распределения, статистический подход позволяет проводить максимально точное построение молекулярного распределения. Для построения необходимо произвести разбиение всех «мертвых» (неактивных) макромолекул полимера по фракциям, каждая из которых охватывает определенный интервал молекулярной массы. Например, для молекулярно-массового распределения на рис. 4 разбиение проводилось на фракции с шагом в 18000: 0-18000, 18000-36000, 36000-54000 и т.д. (с включением в интервал правой границы), по которым были распределены макромолекулы с соответствующей молекулярной массой. Далее для каждой фракции вычислялась массовая доля фракции – отношение общей массы «мертвых» макромолекул фракции к общей массе всех «мертвых» макромолекул полимера. С целью нормализации данных массовая доля каждой фракции дополнительно делится на шаг фракционирования. Полученная зависимость нормализованной массовой доли фракции от молекулярной массы (или логарифма молекулярной массы) представляет собой дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения [7].

Анализ кривых на рис.4 позволяет выявить ярко выраженное соответствие построенных распределений. Присутствующие колебания и шумы для кривой молекулярно-массового распределения, построенного посредством моделирования методом Монте-Карло, объясняются особенностями метода и величиной взятого объема макромолекул для проведения расчета. Молекулярно-массовое

распределение демонстрирует, что в полимере преобладает фракция с молекулярной массой 300000-450000, пик кривой соответствует значению среднечисленной молекулярной массы полимера – 340000.

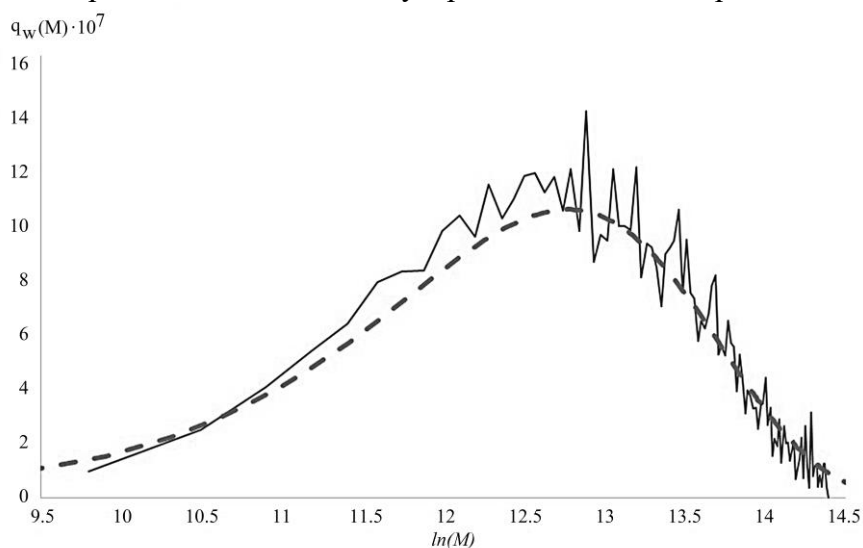


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение полимера для конверсии мономеров 80% (пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты статистического моделирования)

Таким образом, представленный в работе подход моделирования полимеризационных процессов методом Монте-Карло и разработанный программный продукт позволяют провести исследование свойств продукта полимеризации изопрена, протекающего в периодическом режиме в присутствии неодимсодержащей каталитической системы. Так как в основе данного подхода лежит имитация роста каждой макромолекулы и отслеживание процессов, происходящих с ней, то он позволяет накапливать информацию о длине образующихся цепей полимера. На основе данной информации возможно прогнозирование зависимостей изменения основных молекулярных характеристик полимера от конверсии мономеров в любой момент времени ведения процесса. Предложенный алгоритм и программный продукт могут быть расширены и для моделирования полимеризационных процессов с участием полицентровых каталитических систем, что потребует дополнительной организации хранения активных центров иных типов, но принцип изменения соотношения частиц в системе в результате имитации реакций останется неизменным.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

Список литературы

- 1 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.
- 2 Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. 224 с.
- 3 Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 350 с.
- 4 Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М., и др. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №6. С 967-971.
- 5 Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., и др. // Химическая физика. 2015. Т. 34. №3. С.69–75.
- 6 Жаворонков . Д.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., и др. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. № 4. С. 1079-1083.
- 7 Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Исследование характеристик продукта свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода Монте-Карло // Каучук и резина. 2015. №2. С. 28–30.
- 8 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. С 210–217.
- 9 Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии методом Монте-Карло // Системы управления и информационные технологии. 2014. №3.2(57). С. 250-254.
- 10 Решение прямой задачи периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем / Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020610229, Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент), дата рег. 16.12.2019.

Об авторах:

МУСТАФИНА Светлана Анатольевна – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математического моделирования Башкирского государственного университета, e-mail: mustafina_sa@mail.ru

МИХАЙЛОВА Татьяна Анатольевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета, e-mail: t.a.mihailova@yandex.ru

МИФТАХОВ Эльдар Наилевич – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научно-инновационного управления Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета, e-mail: promif@mail.ru

МИХАЙЛОВ Владимир Анатольевич – студент Института вычислительной математики и информационных технологий Казанского (Приволжского) Федерального университета, e-mail: v.mikhailov23@gmail.com.

**STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF
THE PRODUCT OF ISOPRENE POLYMERIZATION
ON A NEODYMIUM-CONTAINING CATALYTIC SYSTEM
BASED ON MODELING BY THE MONTE-CARLO METHOD**

S.A. Mustafina¹, T.A. Mikhailova², E.N. Miftakhov², V.A. Mikhailov³

¹ *Bashkir State University,*

² *Sterlitamak Branch of Bashkir State University,*

³ *Kazan (Volga region) Federal University,*

Institute of Computational Mathematics and Information Technologies

The article proposes an algorithm for modeling a batch process of polymerization based on the Monte Carlo method. The algorithm is tested on the process of solution polymerization of isoprene in the presence of a catalytic system based on neodymium chloride. This process underlies the industrial production of isoprene synthetic rubber. The algorithm is based on the imitation of the growth of each macromolecule of the formed polymer and tracking the processes occurring with it. The constructed model makes it possible to study the molecular weight characteristics of the polymer depending on the conversion of monomers, to calculate the molecular weight distribution of the formed product at any time during the process. Based on the proposed algorithm, a software product has been developed for predicting changes in the characteristics of the formed polymer in dynamics.

Keywords: *polymerization, isoprene, catalyst, neodymium, statistical approach, Monte Carlo method, number-average molecular weight, weight-average molecular weight, polydispersity, molecular weight distribution.*