

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Э.Н. Мифтахов
Т.А. Михайлова
С.А. Мустафина

promif@mail.ru
t.a.mihailova@yandex.ru
mustafina_sa@mail.ru

УУНиТ, Уфа, Российская Федерация

Аннотация

Представлен имитационный подход к моделированию процессов синтеза полимеров для исследования структурных свойств и оценки молекулярно-массового распределения образуемых продуктов. В основе подхода лежит рассмотрение каждой макромолекулы как результата нескольких элементарных реакций, вероятность осуществления которых рассчитывается исходя из концентрации участвующих реагентов. Предложен пошаговый алгоритм моделирования процесса и определения всех производных макромолекул путем итерационного моделирования элементарных реакций на основе известного кинетического механизма. В целях построения дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения представлен алгоритм цифрового фракционирования образуемых макромолекул, который с использованием ЭВМ позволяет прогнозировать молекулярно-массовое распределение, образуемое на каждом типе активных центров катализатора, общее молекулярно-массовое распределение полимера, получаемое в результате суперпозиций распределений, характерных для каждого активного центра. В целях апробации представленных алгоритмов проведены вычислительные эксперименты для процессов получения полиизопрена в присутствии титан- и неодимсодержащего катализатора. Рассчитанное в результате вычислительных экспериментов молекулярно-массовое распределение достаточно хорошо согласуется с результатами модельного построения и с результатами лабораторного эксперимента.

Ключевые слова

Полимеризация, моделирование, статистический подход, метод Монте-Карло, молекулярно-массовое распределение

Разработанный подход по оценке молекулярных свойств продукта не ограничен масштабом лабораторного реактора и позволяет проводить оценку молекулярно-массового распределения конечного продукта, получаемого непрерывным способом, путем суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий

Поступила 06.10.2023

Принята 16.05.2024

© Автор(ы), 2024

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (код научной темы FZWU-2023-0002)

Введение. Современное развитие ЭВМ, характеризующееся стремительным ростом скорости и эффективности вычислений, способствует переоценке областей применимости существующих методов и алгоритмов исследования физико-химических процессов. Традиционный подход, который можно отнести к группе кинетических [1, 2], подразумевает построение математической модели поведения процесса в виде системы дифференциальных уравнений, описывающих химические превращения элементарных частиц в рамках заданного кинетического механизма, и последующее ее решение с применением численных методов.

Изучение процессов синтеза полимерной продукции представляет собой более сложную задачу, поскольку наполнение кинетического механизма определяется нетривиальным характером промежуточных и конечных продуктов, которые относятся к высокомолекулярным соединениям. Это предопределяет рост размерности системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс синтеза продукции. Имеется несколько результатов исследований, например [3–7], в которых удалось снизить размерность полученной системы. Однако результатом эмпирической оценки стали лишь усредненные молекулярные характеристики, при этом решить задачу оценки распределения образуемых макромолекул по массе невозможно. Однако анализ полимерного продукта, определение характера проведения процесса, его механизма начинается с детального изучения молекулярно-массового распределения (ММР), относящегося к первичной физико-химической информации.

Огромный интерес к численному прогнозированию ММР в совокупности с возникающими тенденциями развития ЭВМ определяет все более возрастающую актуальность применения статистического подхода [8–10], позволяющего в результате многократного моделирования элементарных реакций воспроизвести структурные свойства образуемого продукта.

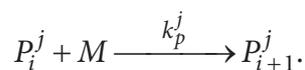
Материалы и методы решения задач, принятые допущения. Для решения задачи эмпирической оценки физико-химических свойств продукта применяется статистический подход к моделированию: на основании кинетической схемы ведения процесса рассчитываются вероятности осуществления элементарных реакций и с использованием многократно вызываемого генератора случайных чисел выбирается одна из реакций в целях ее цифровой имитации на уровне частиц. Поскольку ресурсов современных ЭВМ недостаточно для моделирования всей реакционной массы, для расчетов используется статистический ансамбль макромолекул, отражающий соотношение реагентов в меньшем масштабе.

Для определения скорости протекания реакций используется принцип Флори, в соответствии с которым реакционная способность макромолекул не зависит от длины цепи. Моделируемый процесс изотермический, поэтому кинетические параметры не зависят от температуры и полагаются постоянными.

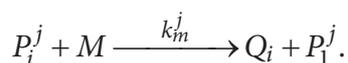
Для организации всех численных экспериментов используются собственные программные модули и библиотеки, созданные в среде программирования *Visual Studio* на языке C++.

Результаты. Пусть процесс синтеза полимерной продукции происходит по механизму гомополимеризации, характеризующемуся наличием лишь одного типа мономера, и сопровождается присутствием в системе нескольких типов активных центров, инициирующих процесс. В условиях мгновенного инициирования активных центров [11] будем учитывать последовательное выполнение некоторых элементарных реакций, приводящих к образованию макромолекул полимера. Кинетический механизм описан ниже.

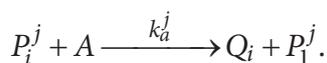
1. Рост цепи полимера путем присоединения молекулы мономера:



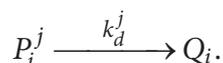
2. Передача цепи полимера на молекулу мономера:



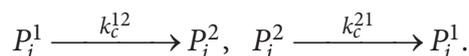
3. Передача цепи на регулятор (алюминийорганическое соединение (АОС)):



4. Возможная гибель активных центров:



5. Переход активных центров друг в друга:



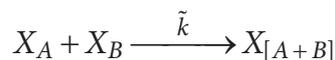
Здесь P_i^j — активная («растущая») цепь полимера длиной i на j типе активных центров; $j = 1, 2$ — параметр, характеризующий тип активного центра; M — мономер; $k_p^j, k_a^j, k_m^j, k_c^{jk}, k_d^j$ — константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи цепи на АОС, мономера, перехода активных центров друг в друга и возможную гибель активных центров; Q_i — неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i ; A — концентрация АОС.

Рассмотренный механизм проведения процесса может быть расширен за счет возможных реакций передачи или обрыва цепи, однако это никак не влияет на описание алгоритма реализации статистического подхода.

Для заданных начальных условий ведения процесса требуется определить ММР образуемого продукта в виде совокупности фракций полимера различных длины и состава.

Статистический подход ориентирован на цифровую обработку всех макромолекул, участвующих в реакциях, что приводит к значительному увеличению времени расчета, минимизация которого возможна в условиях грамотного распределения ресурсов ЭВМ. В целях реализации оптимального подхода к решению задачи опишем основную идею алгоритма, позволяющую представить элементарные стадии кинетического механизма в виде событий, возможная реализация которых определяется вероятностным фактором.

На начальном этапе моделирования требуется определение рецептуры реакционной смеси, представленной в виде числа молекул всех участвующих реагентов. Это позволит однозначно идентифицировать ансамбль макромолекул, определяющий пропорциональный состав всех участвующих в реакциях веществ. Поскольку вероятность осуществления элементарной реакции пропорциональна ее скорости, для реакции вида



скорость определяется в соответствии с законом действующих масс по формуле $R_i = \tilde{k}_i X_A X_B$. В дальнейшем полученные значения позволяют

рассчитать вероятность осуществления каждой реакции процесса за счет нахождения отношения скорости этой реакции к сумме скоростей всех реакций:

$$p_i = \frac{R_i}{R_1 + R_2 + \dots + R_n} = \frac{R_i}{R_{sum}},$$

где $i = 1, \dots, n$. Очевидно, что $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Выбор реакции происходит по стохастическому закону. Для этого необходимо расположить все рассчитанные значения p_i на отрезке от 0 до 1, затем сгенерировать случайное число $r_p \in [0; 1]$ и в зависимости от субинтервала, содержащего r_p , провести выбор соответствующей реакции механизма исходя из критерия:

$$\sum_{i=1}^{f-1} p_i < r_p < \sum_{i=1}^f p_i,$$

где $f = 1, \dots, n$. Выбранную согласно критерию реакцию требуется смоделировать на уровне частиц. Если в результате вычислительного эксперимента для процесса гомополимеризации на определенном шаге происходит выбор реакции роста полимерной цепи (рис. 1), то моделирование этой реакции требует уменьшения концентрации мономера на одну молекулу ($[M] = [M] - 1$) и ее включения в выбранную случайно полимерную цепь ($P_j^{сл} = P_{j+1}^{сл}$).

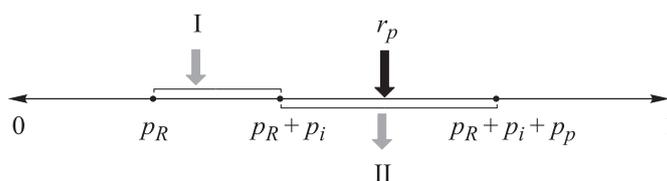


Рис. 1. Схема кинетического механизма выбора реакции для реализации статистического подхода:

I — инициирование активных центров; II — рост полимерной цепи

Процесс моделирования повторяется циклически до тех пор, пока конверсия мономера не достигнет заданного значения. Хранение всех макромолекул образуемого продукта в виде структуры многомерного массива без явного ограничения длины и последующая ее цифровая обработка позволяют идентифицировать основные молекулярные характеристики продукта. При анализе полимерных продуктов часто оперируют усредненными молекулярными характеристиками, к которым можно от-

нести среднечисленную и среднемассовую молекулярную массы. Такой расчет неоднократно проводился с применением кинетического и статистического подходов в [12–14], где удалось минимизировать различие расчетных и экспериментальных данных. Для получения кривой ММР получаемого продукта с применением статистического подхода требуется модифицировать представленный алгоритм решения задачи.

Целесообразно привести шаги алгоритма в условиях существования одного типа активного центра и затем адаптировать его для условий существования нескольких типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации.

В основе подхода лежит цифровая имитация процедуры фракционирования макромолекул полимера по аналогии с работой гель-хроматографа. Для удобства воспроизведения опишем основную идею алгоритма в пошаговом исполнении, реализация которого является дополнением к ранее приведенному алгоритму моделирования с использованием статистического подхода.

Шаг 1. Отбор массивов активных ($P[i]$) и неактивных ($Q[i]$) макромолекул, которые формируются в результате моделирования элементарных реакций. Каждый элемент массива выражает длину полимерной цепи. Длина массива явно не ограничена, так как число образуемых макромолекул не поддается точному прогнозированию и зависит от объема взятого статистического ансамбля.

Шаг 2. Расчет молекулярной массы $massQ[i]$ каждой макромолекулы по выражению $massQ[i] = Q[i]m_0$, где m_0 — молярная масса мономера, являющегося элементарным звеном полимерной цепи.

Шаг 3. Разбиение элементов образованного массива $massQ[i]$ на N фракций с некоторым шагом фракционирования ΔW и определение массы каждой фракции

$$fract[k] = \sum_i massQ[i],$$

где $\Delta W(k-1) \leq massQ[i] < \Delta Wk$, $k = 1, \dots, N$.

Шаг 4. Определение массовой доли каждой фракции, для чего необходимо найти отношение массы каждой сформированной фракции к суммарной массе всех фракций:

$$fractW[k] = \frac{fract[k]}{\sum_i fract[i]}.$$

Шаг 5. Нормализация полученных значений за счет деления полученных значений на шаг фракционирования.

Шаг 6. Визуализация полученных данных.

В условиях существования нескольких типов активных центров алгоритм метода построения ММР должен быть адаптирован, поскольку полимерные цепи дополнительно характеризуются типом активного центра, инициирующего образование новой макромолекулы. В таком случае на каждом шаге алгоритма элементы массива характеризуются дополнительным индексом $j = 1, \dots, m$, отвечающим за номер типа активного центра (m — число этих центров). В обновленном виде алгоритм также предполагает пошаговое его исполнение.

Шаг 1. Отбор массивов активных $P^j[i]$ и неактивных $Q^j[i]$ макромолекул, построенных на j типе активных центров.

Шаг 2. Расчет молекулярной массы $massQ^j[i]$ каждой макромолекулы по выражению $massQ^j[i] = Q^j[i]m_0$.

Шаг 3. Разбиение элементов образованного массива $massQ^j[i]$ на N фракций с некоторым шагом фракционирования ΔW и определение массы каждой фракции

$$fract^j[k] = \sum_i massQ^j[i],$$

где $\Delta W(k-1) \leq massQ^j[i] < \Delta Wk$, $k = 1, \dots, N$.

Шаг 4. Определение массовой доли каждой фракции, для чего требуется найти отношение массы каждой сформированной фракции к суммарной массе всех фракций:

$$fract^jW[k] = \frac{fract^j[k]}{\sum_i fract^j[i]}.$$

Шаг 5. Нормализация полученных значений за счет их деления на шаг фракционирования.

Шаг 6. Визуализация полученных данных как для каждого типа активного центра, так и в виде суммарного ММР, для построения которого необходимо суммировать все полученные значения долей каждой фракции для $j = 1, \dots, m$.

Отметим, что если в алгоритм не вводить дополнительный индекс j и при определении фракций учитывать все макромолекулы $Q[i]$ без классификации по критерию типа активного центра, то в результате работы

алгоритма возможно построение только суммарного ММР. Приведенная модификация алгоритма позволяет визуализировать кривую ММР для каждого типа активного центра в целях более глубокого анализа его кинетической активности.

Обсуждение полученных результатов. Проведем апробацию разработанных методов построения ММР для продукта полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем. Алгоритмы реализованы на языке программирования C++ и могут быть использованы для моделирования процессов полимеризации в присутствии каталитических систем, содержащих до четырех типов активных центров [15, 16].

Для иллюстрации работы программы на основе предложенного алгоритма проведен вычислительный эксперимент по исследованию молекулярных характеристик для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащего катализатора [17, 18]. Состав катализатора формировали исходя из соотношения NdCl_3 /триизобутилалюминий (ТИБА)/пиперилен (ПП) = 1 моль/12 моль/2 моль. Дозировка катализатора составляла 1 моль на 10^4 молей изопрена, а молекулярная масса регулировалась введением диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ). Согласно условиям проведения эксперимента (табл. 1), соответствующим лабораторному режиму, получены мольные концентрации реагентов и объем статистического ансамбля макромолекул для проведения расчетов.

Таблица 1

**Условия проведения вычислительного эксперимента
для процесса полимеризации изопрена
в присутствии неодимсодержащего катализатора**

Основной реагент	Мольная концентрация, моль/л	Число молекул, ед.
Активный центр катализатора	0,00014	210
Изопрен	1,39	$4,2 \cdot 10^7$
ДИБАГ (АОС 1)	0,000177	$5,3 \cdot 10^3$
ТИБА (АОС 2)	0,00168	$5 \cdot 10^4$

Следует отметить, что концентрация активных центров задавалась в 5 % от закладываемого объема катализатора в мольном соотношении. Для указанного в таблице ансамбля макромолекул потребовалось не более 40 мин проведения расчетов в однопоточном режиме. Полученное

в результате проведения вычислительного эксперимента ММР приведено на рис. 2 (кривые характеризуют зависимость массовой доли q_w от молекулярной массы M в логарифмическом представлении от образуемых фракций). Для представленных условий проведения эксперимента, характеризующихся наличием только одного типа активного центра и невысокой степенью конверсии, ММР возможно воспроизвести с использованием одного из модельных распределений. Результаты анализа показали, что рассчитанная кривая ММР достаточно хорошо согласуется с модельным распределением Флори, среднее отклонение от которого составляет не более 10 %. Поскольку реализованный имитационный подход основан на генерации случайных чисел и статистических выборках, результаты могут иметь некоторый уровень статистической неопределенности или флуктуаций, что приводит к появлению многочисленных локальных экстремумов в виде шумов на графике. Для уменьшения их числа рекомендуется кратно увеличить объем моделируемого статистического ансамбля макромолекул, что повлечет за собой значительное возрастание времени работы алгоритма.

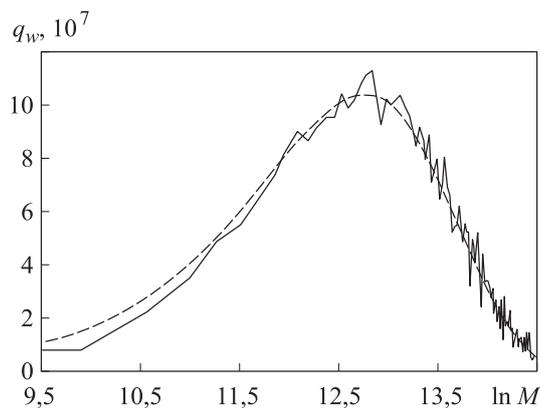


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе неодима (сплошная линия — результаты статистического подхода, штриховая — результаты модельного построения)

Гораздо больший интерес представляет технология получения ММР для широких полимодальных исходных распределений в условиях наличия нескольких типов активных центров, для которых проведен очередной вычислительный эксперимент. Вычислительный эксперимент выполнен для процесса полимеризации изопрена в присутствии титансодержащего катализатора [19], состав которого формировали исходя из соотношения $\text{TiCl}_4/\text{ТИБА}/\text{ПП}/\text{дифенилоксид (ДФО)} = 1 \text{ моль}/1 \text{ моль}/0,2 \text{ моль}/0,15 \text{ моль}$.

Дозировка катализатора 1 моль $TiCl_4$ /980 моль изопрена, концентрация изопрена в растворе изопентана 15 % (масс.).

Процесс растворной полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе описан в [20], где гидродинамическое воздействие с использованием трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления катализатора привело к наличию двух типов активных центров.

В соответствии с условиями проведения эксперимента рассчитаны мольные концентрации реагентов и объем статистического ансамбля макромолекул для проведения расчетов (табл. 2).

Таблица 2

**Условия проведения вычислительного эксперимента
для процесса полимеризации изопрена
в присутствии титансодержащего катализатора**

Основной реагент	Мольная концентрация, моль/л	Число молекул, ед.
Активный центр типа: первого	0,0014 (8 %)	150
второго	0,0014 (92 %)	$1,7 \cdot 10^3$
Изопрен	1,39	$8,4 \cdot 10^7$
ТИБА	0,0014	$8,4 \cdot 10^4$

Концентрация активных центров составляла 2,2 % закладываемого объема катализатора в мольном соотношении с преобладающим функционированием активных центров второго типа, доля которых 0,92.

Рассматриваемый в рамках вычислительного эксперимента процесс протекает в условиях существования нескольких типов активных центров, поэтому построены ММР каждого из них (рис. 3, а) и общее ММР полимера (рис. 3, б), полученное в результате их суперпозиции. Время всех вычислений — более 190 мин в однопоточном режиме.

В рассматриваемом случае можно сравнить рассчитанное общее ММР образуемого продукта с кривой ММР, полученной экспериментально. Результаты анализа распределений на рис. 3 показали, что среднее отклонение от экспериментальных точек не превышает 12 %. Присутствующие колебания и шумы объясняются величиной взятого ансамбля макромолекул. Кроме того, в рамках реализации этого подхода можно оценить кривые ММР для каждого типа активного центра и их вклад в суммарное ММР образуемого продукта.

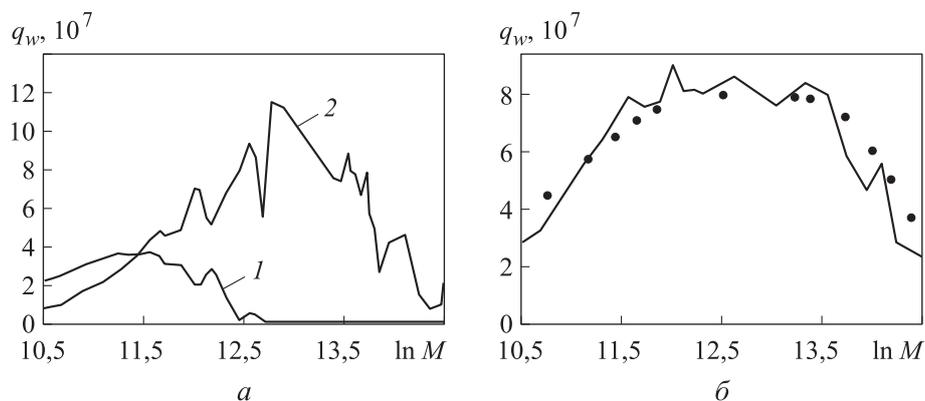


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе титана, соответствующее активным центрам первого (1) и второго (2) типов (а), и общее ММР (результаты статистического подхода (—) и лабораторного эксперимента (•)) (б)

Заключение. В рамках реализации имитационного подхода к моделированию разработан алгоритм, который позволяет проводить цифровое фракционирование образуемых макромолекул и имеет фундаментальное значение в области химии полимеров, поскольку представляет собой общий алгоритм решения задачи прогнозирования ММР независимо от кинетического механизма проведения элементарных реакций. Изменение кинетического механизма влияет только на перераспределение вероятностей протекания элементарных реакций, в то время как результатом такого процесса станут массивы активных и неактивных макромолекул, алгоритм цифрового фракционирования которых остается неизменным. Представленный алгоритм оценки ММР адаптирован для моделирования процессов в условиях наличия нескольких типов активных центров, когда образуемые полимерные цепи характеризуются дополнительным индексом. Проведенные вычислительные эксперименты позволили оценить эффективность алгоритма при исследовании процесса растворной полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе.

Программная реализация представленных алгоритмов и проведение вычислительных экспериментов для процессов гомополимеризации, протекающих в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта, показали, что в условиях существования одного типа активных центров рассчитанное ММР достаточно хорошо согласуется с результатами модельного построения, а отклонение полученной кривой от экспериментальной не превышает 10 %. Проведение серии вычислений в случае кинетической неоднородно-

сти катализатора позволило получить ММР продукта, среднее отклонение которого от определенного экспериментально ММР не превышает 12 %.

Разработанный подход к оценке молекулярных свойств продукта не ограничен масштабом лабораторного реактора и позволяет проводить оценку ММР конечного продукта, получаемого непрерывным способом. В этом случае формирование ММР проводится за счет суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе при изменении кинетических параметров элементарных стадий, определяющих среднюю длину цепей. Необходимость постоянного учета распределения образуемых макромолекул по нескольким реакторам каскада приводит к значительному увеличению продолжительности расчетов и определяет острую необходимость использования технологий распараллеливания при проведении вычислений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в химии полимеров. М., Химия, 1973.
- [2] Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. М., Наука, 2018.
- [3] Nelson A., Keener J., Fogelson A. Kinetic model of two-monomer polymerization. *Phys. Rev. E*, 2020, vol. 101, iss. 2, art. 022501.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.022501>
- [4] Greene J.P. Automotive plastics and composites. William Andrew, 2021.
- [5] Yigit Y., Kilislioglu A., Karakus S., et al. Determination of the intrinsic viscosity and molecular weight of poly(methyl methacrylate) blends. *Journal of Investigations on Engineering & Technology*, 2019, vol. 2, no. 2, pp. 34–39.
- [6] Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Спивак С.И. Моделирование и численное исследование физико-химических закономерностей 1,4-*цис*-полиизопрена, полученного в присутствии модифицированных каталитических систем. *Вычислительные технологии*, 2020, т. 25, № 3, с. 7–17.
DOI: <https://doi.org/10.25743/ICT.2020.25.3.002>
- [7] Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. и др. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках. *Журнал прикладной химии*, 2021, т. 94, № 1, с. 81–87. EDN: GUKIPO.
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044461821010114>
- [8] Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В. Инверсный алгоритм моделирования радикальной полимеризации методом Монте-Карло. *Математическое моделирование*, 2016, т. 28, № 4, с. 3–15. EDN: WGAPGP

- [9] Tsourtou F., Peroukidis S., Peristeras L., et al. Monte Carlo algorithm based on internal bridging moves for the atomistic simulation of thiophene oligomers and polymers. *Macromolecules*, 2018, vol. 51, iss. 21, pp. 8406–8423. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01344>
- [10] Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование производства бутадиен-стирольного каучука в каскаде реакторов методом Монте-Карло. *Системы управления и информационные технологии*, 2016, № 4, с. 64–69. EDN: XAEQXX
- [11] Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М., Химия, 2004.
- [12] Янборисов В.М., Козлов В.Г. Моделирование полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-TBuCl$ методом Монте-Карло. *Вестник Башкирского университета*, 2021, т. 26, № 1, с. 52–57. EDN: EWISKP
- [13] Trigilio A., Marien Y., Van Steenberge P., 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, vol. 59, iss. 41, pp. 18357–18386. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>
- [14] Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации. Воронеж, Научная книга, 2011.
- [15] IsopreneMonoMCM для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии моноцентровой каталитической системы методом Монте-Карло. Свид-во о гос. рег. прог. для ЭВМ RU 2021610304. Заявл. 23.12.2020, опубл. 12.01.2021.
- [16] IsoprenePolyMCM для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы методом Монте-Карло. Свид-во о гос. рег. прог. для ЭВМ RU 2021612334. Заявл. 23.12.2020, опубл. 16.02.2021.
- [17] 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. EDN: QIEOVE
- [18] Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Жаворонков Д.А. и др. Моделирование процесса получения 1,4-*цис*-полиизопрена в присутствии неодимового катализатора. *Каучук и резина*, 2023, т. 82, № 4, с. 194–198. EDN: IJKCNT
- [19] Баженов Ю.П., Жаворонков Д.А., Насыров И.Ш. и др. Способ получения *цис*-1,4-полиизопрена. Патент РФ 2013135569. Заявл. 29.07.2013, опубл. 10.02.2015.
- [20] Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А. и др. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-*цис*-полиизопрена. *Химическая физика*, 2015, т. 34, № 3, с. 69–75. EDN: TLOVHR. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139>

Мифтахов Эльдар Наилевич — д-р физ.-мат. наук, научный сотрудник УУНиТ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

Михайлова Татьяна Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры математического моделирования факультета математики и информационных технологий УУНиТ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

Мустафина Светлана Анатольевна — д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующая кафедрой математического моделирования факультета математики и информационных технологий УУНиТ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Моделирование процессов синтеза полимеров с целью оценки молекулярно-массового распределения. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 5 (116), с. 110–126.
EDN: EAWNJN

**SIMULATION OF POLYMER SYNTHESIS PROCESSES
TO ASSESS MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION**

E.N. Miftakhov

promif@mail.ru

T.A. Mikhailova

t.a.mihailova@yandex.ru

S.A. Mustafina

mustafina_sa@mail.ru

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation

Abstract

The paper presents a simulation approach to modeling the processes of polymer synthesis in order to study the structural properties and evaluate the molecular weight distribution of the formed products. The approach is based on the consideration of each macromolecule as a result of a series of elementary reactions, the probability of which is calculated based on the concentration of the participating reagents. A step-by-step algorithm is proposed for modeling the process and determining all derivatives of macromolecules by iterative modeling of elementary reactions based on the known kinetic mechanism. In order to construct a differential molecular weight distribution curve, an algorithm for digital fractionation of the formed macromolecules is presented, which was programmed and using computer tools

Keywords

Polymerization, modeling, statistical approach, Monte Carlo method, molecular weight distribution

allows predicting the molecular weight distribution formed on each type of active sites of the catalyst, as well as the overall molecular weight distribution of the polymer obtained in the result of superpositions of distributions characteristic of each active site. In order to test the presented algorithms, computational experiments were carried out for the processes of obtaining polyisoprene in the presence of a titanium- and neodymium-containing catalyst. The molecular weight distribution calculated as a result of computational experiments is in good agreement with the results of model construction, as well as with the results of a laboratory experiment. The developed approach for evaluating the molecular properties of a product is not limited to the scale of a laboratory reactor and makes it possible to evaluate the molecular weight distribution of the final product obtained in a continuous way by superposing the distributions that are formed in each reactor by changing the kinetic parameters of the elementary stages

Received 06.10.2023

Accepted 16.05.2024

© Author(s), 2024

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (scientific topic code FZWU-2023-0002)

REFERENCES

- [1] Berlin A.A., Volfson S.A. *Kineticheskiy metod v khimii polimerov* [Kinetic method in polymer chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1973.
- [2] Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Dranishnikov L.V. *Sistemnyy analiz processov khimicheskoy tekhnologii* [System analysis of chemical technology processes]. Moscow, Nauka Publ., 2018.
- [3] Nelson A., Keener J., Fogelson A. Kinetic model of two-monomer polymerization. *Phys. Rev. E*, 2020, vol. 101, iss. 2, art. 022501.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.022501>
- [4] Greene J.P. *Automotive plastics and composites*. William Andrew, 2021.
- [5] Yigit Y., Kilislioglu A., Karakus S., et al. Determination of the intrinsic viscosity and molecular weight of poly(methyl methacrylate) blends. *Journal of Investigations on Engineering & Technology*, 2019, vol. 2, no. 2, pp. 34–39.
- [6] Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Spivak S.I. Modeling and numerical study of physical and chemical regularities of 1,4-*cis*-polyisoprene obtained in the presence of modified catalytic systems. *Vychislitelnye tekhnologii* [Computational Technologies], 2020, vol. 25, no. 3, pp. 7–17 (in Russ.).
DOI: <https://doi.org/10.25743/ICT.2020.25.3.002>

[7] Miftakhov E.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A., et al. Study of kinetics of isoprene polymerization in the presence of neodymium-containing catalytic systems modified in turbulent flows. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 77–83.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427221010110>

[8] Yanborisov V.M., Sultanova A.A., Kolesov S.V. The inverse algorithm of imitation of radical polymerization by the Monte-Carlo method. *Matematicheskoe modelirovanie*, 2016, vol. 28, no. 4, pp. 3–15 (in Russ.). EDN: WGAPGP

[9] Tsourtou F., Peroukidis S., Peristeras L., et al. Monte Carlo algorithm based on internal bridging moves for the atomistic simulation of thiophene oligomers and polymers. *Macromolecules*, 2018, vol. 51, iss. 21, pp. 8406–8423.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01344>

[10] Mikhaylova T.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Computer modelling of styrene-butadiene rubber's production in the cascade of reactors by the Monte-Carlo method. *Sistemy upravleniya i informacionnye tekhnologii*, 2016, no. 4, pp. 64–69 (in Russ.). EDN: XAEQXX

[11] Usmanov T.S., Spivak S.I., Usmanov S.M. Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovykh raspredeleniy [Inverse problems of the formation of molecular mass distributions]. Moscow, Khimiya Publ., 2004.

[12] Yanborisov V.M., Kozlov V.G. Monte-Carlo modeling of isoprene polymerization in the presence of the TiCl_4 - TBuCl catalytic system. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2021, vol. 26, no. 1, pp. 52–57 (in Russ.). EDN: EWISKP

[13] Trigilio A., Marien Y., Van Steenberge P., 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, vol. 59, iss. 41, pp. 18357–18386. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>

[14] Podvalniy S.L., Barabanov A.V. Strukturno-molekulyarnoe modelirovanie nepre-ryvnykh tekhnologicheskikh processov mnogotsentrovoy polimerizatsii [Structural and molecular modeling of continuous technological processes of multicenter polymerization]. Voronezh, Nauchnaya kniga Publ., 2011.

[15] IsopreneMonoMCM dlya modelirovaniya periodicheskogo protsessa polimerizatsii izoprena v prisutstvii monotsentrovoy kataliticheskoy sistemy metodom Monte-Karlo [IsopreneMonoMCM for modeling the batch process of isoprene polymerization in the presence of a monocenter catalytic system using the Monte Carlo method]. Software reg. certif. RU 2021610304. Appl. 23.12.2020, publ. 12.01.2021 (in Russ.).

[16] IsoprenePolyMCM dlya modelirovaniya periodicheskogo protsessa polimerizatsii izoprena v prisutstvii politsentrovoy kataliticheskoy sistemy metodom Monte-Karlo [IsoprenePolyMCM for modeling the batch process of isoprene polymerization in the presence of a polycenter catalytic system using the Monte Carlo method]. Software reg. certif. RU 2021612334. Appl. 23.12.2020, publ. 16.02.2021 (in Russ.).

[17] Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Zakharova E.M., et al. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 6, pp. 909–913. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427213060219>

[18] Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Zhavoronkov D.A., et al. Simulation of the process of obtaining 1,4-*cis*-polyisoprene in the presence of a neodymium catalyst. *Kauchuk i rezina*, 2023, vol. 82, no. 4, pp. 194–198 (in Russ.). EDN: IJKCNT

[19] Bazhenov Yu.P., Zhavoronkov D.A., Nasyrov I.Sh., et al. Sposob polucheniya *cis*-1,4-poliizoprena [Method for producing *cis*-1,4-polyisoprene]. Patent RU 2013135569. Appl. 29.07.2013, publ. 10.02.2015 (in Russ.).

[20] Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Berlin A.A., et al. Kinetic inhomogeneity of titanium- and neodymium-based catalysts for the production of *cis*-1,4-polyisoprene. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 9, no. 2, pp. 300–305.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S199079311502013X>

Miftakhov E.N. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Researcher, Ufa University of Science and Technology (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

Mikhailova T.A. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Mathematical Modeling, Faculty of Mathematics and Information Technology, Ufa University of Science and Technology (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

Mustafina S.A. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Mathematical Modeling, Faculty of Mathematics and Information Technology, Ufa University of Science and Technology (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Miftakhov E.N., Mikhailova T.A., Mustafina S.A. Simulation of polymer synthesis processes to assess molecular weight distribution. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 5 (116), pp. 110–126 (in Russ.). EDN: EAWNJN