

раздел ХИМИЯ

УДК 004.424, 678.7, 519.245

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.7

**ИМИТАЦИОННЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ****© Э. Н. Мифтахов*, С. И. Мустафина, Т. А. Михайлова,
С. А. Мустафина***Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.***Email: promif@mail.ru*

Статья посвящена описанию методов и алгоритмов для анализа сложных физико-химических процессов с использованием имитационного подхода к моделированию. В отличие от классических методов использование имитационного подхода позволяет рассмотреть сложные молекулярные взаимодействия и динамику реакций на уровне, недоступном для экспериментов. С целью воспроизведения кривой молекулярно-массового распределения в работе представлен пошаговый алгоритм, в основе которого лежит идея цифрового фракционирования образцового массива данных по значениям молекулярной массы. Проведенные вычислительные испытания для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора показали, что рассчитанная кривая молекулярно-массового распределения согласуется с результатами модельного построения. Рассчитанные значения усредненных молекулярных масс показали удовлетворительное согласование с результатами лабораторного эксперимента.

Ключевые слова: имитационное моделирование, статистический подход, Монте-Карло, молекулярно-массовое распределение.

Введение

Использование инструментов моделирования для анализа систем является общепринятым подходом для исследования сложных процессов, поскольку позволяет прогнозировать ключевые качественные характеристики продукции без необходимости проведения натуральных и физических экспериментов. Физико-химические особенности [1] протекания таких процессов вызывают дополнительные сложности при построении адекватных математических моделей, способных детально описывать свойства продукции. Достаточно сложная природа протекания элементарных реакций приводит к постоянной необходимости систематизации имеющихся сведений для их математического описания и разработки новых теоретических методов с учетом всех значимых факторов производства [2].

Типичным примером систем, анализ которых затруднен, являются процессы синтеза полимеров [3], изучение которых с использованием инструментов математического описания [4] и современных цифровых технологий позволяет рассмотреть молекулярные взаимодействия и динамику реакций на уровне, недоступном для экспериментов. Очевидно, что если исследование таких систем сводится к необходимости детального изучения свойств получаемого продукта на уровне макромолекул и глубокой оценки молекулярно-массовых характеристик [2], то наиболее актуальными становятся методы имитационного математического моделирования [5–9], основанные на вероятностной природе всех элементарных реакций, учет и статистическая обработка которых становятся более простыми в реализации с использованием современных информационных технологий.

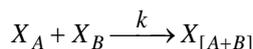
Дополнительные сложности вызывает молекулярная структура образуемого полимерного продукта, для воссоздания которой требуется анализ огромного количества элементарных актов химических превращений. Решение задачи получения детализированной оценки образуемых полимерных продуктов в условиях обработки огромного массива данных является актуальной на сегодняшний день.

Цель статьи заключается в разработке методов и алгоритмов, позволяющих с использованием имитационного подхода к моделированию решать задачи оценки молекулярно-массовых характеристик полимерных продуктов.

Материалы и методы

В основе реализации имитационного подхода к моделированию физико-химических процессов лежит алгоритм организации серии статистических испытаний по методу Монте-Карло и последующей цифровой обработки образуемых макромолекул. Вероятностный характер протекания определяется механизмом элементарных реакций и соответствующими кинетическими параметрами.

Из курса химической кинетики [10] известно, что вероятность осуществления элементарной реакции пропорциональна ее скорости. В частности, для реакции с участием реагентов X_A и X_B вида:



скорость определяется в соответствии с законом действующих масс по формуле $R = kX_A X_B$. Если кинетический механизм при этом представляет собой множество параллельно происходящих элементарных реакций, то рассчитанные значения скоростей реакций R_i позволяют в дальнейшем рассчитывать вероятность осуществления каждой из них в виде отношения скорости данной реакции к сумме скоростей всех реакций:

$$p_i = \frac{R_i}{R_1 + R_2 + \dots + R_n} = \frac{R_i}{R_{sum}}, \quad (1)$$

где $i = 1..n$. Очевидно, что сумма всех вероятностей p_i равна 1. Наиболее логичным с точки зрения программной реализации является расположение всех значений p_i на отрезке от 0 до 1 и последующий выбор реакции в соответствии с вероятностным законом распределения [11]. Генерация случайного числа $r_p \in [0;1]$ позволяет обосновать выбор реакции исходя из критерия

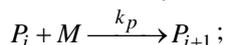
$$\sum_{i=1}^{f-1} p_i < r_p < \sum_{i=1}^f p_i, \quad f = 2..n, \quad (2)$$

позволяющего выбрать соответствующий интервал.

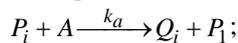
Представленную последовательность шагов, включая как определение скорости каждой реакции, так и расчет соответствующей вероятности и последующий выбор реакции для моделирования, требуется выполнять многократно до достижения предельной концентрации исходных реагентов.

Представим особенности реализации имитационного подхода для процесса, протекающего по механизму полимеризации, минимальное наполнение которого имеет вид:

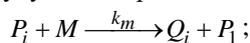
- 1) рост цепи полимера путем присоединения молекулы мономера



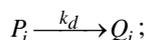
- 2) передача цепи на регулятор (алюминийорганическое соединение – АОС)



- 3) передача цепи полимера на молекулу мономера



- 4) возможная гибель активных центров



где M – мономер; A – концентрация алюминийорганического соединения (АОС); P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i ; Q_i – неактивная («мертвая») цепь полимера длиной i ; k_p, k_a, k_m, k_d – константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи цепи на регулятор (АОС), на мономер и возможной гибели активных центров соответственно.

Анализ характеристик полимерного продукта часто сводится к изучению его средних молекулярных масс, однако в рамках реализации имитационного подхода нас интересует алгоритм воспроизведения кривой, характеризующей распределение макромолекул по молекулярной массе [12]. С целью цифрового воспроизведения такой кривой будем описывать алгоритм, имитирующий работу гель-хроматографа – аппарата, механизм работы которого сводится к разделению макромолекул по размеру за счет их разной способности проникать в поры неподвижной фазы [13].

Для удобства воспроизведения опишем основную идею алгоритма в пошаговом исполнении, программная реализация которого позволяет путем многократно проведенных статистических испытаний и анализа полученных массивов данных воспроизвести картину кривой молекулярно-массового распределения. Все представленные ниже шаги представляют собой операции по анализу сформированных структур данных и выполняются после имитации элементарных реакций до достижения требуемой конверсии.

Шаг 1. Отбор динамических одномерных массивов P и Q , элементы которого содержат сведения о длине каждой из активных и неактивных макромолекул. Поскольку точное количество образуемых макромолекул неизвестно, то длина массива является динамической.

Шаг 2. Расчет массы каждой из макромолекул, сведения о которых содержатся в массиве Q

$$massQ[i] = Q[i] \cdot m_0, \quad i = 1..N,$$

где m_0 – молярная масса мономера, N – количество образованных макромолекул.

Шаг 3. Цифровое фракционирование – разбиение всех элементов массива $massQ[i]$ на s подгрупп (фракций) и определение массы каждой из них на основании критерия

$$fract[k] = \sum_{i=1}^N massQ[i], \text{ если } \Delta W \cdot (k-1) \leq massQ[i] < \Delta W \cdot k; k = 1..s,$$

где ΔW – шаг фракционирования.

Очевидно, что количество таких фракций должно быть соразмерно объему статистического ансамбля макромолекул и определяет, насколько детализированными будут полученные результаты.

Шаг 4. Расчет массовой доли каждой сформированной подгруппы (фракции)

$$fractW[k] = \frac{fract[k]}{\sum_{i=1}^s fract[i]}.$$

Шаг 5. Нормализация полученных значений и их визуализация любыми доступными графическими средствами на основании полученного массива значений.

Обсуждение полученных результатов.

На основании представленного авторского алгоритма реализации статистического подхода с целью оценки молекулярно-массового распределения были разработаны программы для ЭВМ для случаев моно- и полицентровой природы катализатора. Апробация созданных программных продуктов [14–15] проводилась для анализа молекулярных характеристик 1,4-цис-полиизопрена, получаемого в присутствии неодимового катализатора и служащего исходным сырьем для получения резины.

Состав неодимсодержащего катализатора [16–17] формировали исходя из соотношения $NdCl_3$ /триизобутилалюминий/пиперилен = 1 моль/12 моль/2 моль. Дозировка катализатора при этом составляла 1 моль на 10^4 моль изопрена, а молекулярная масса регулировалась вводом диизобутилалюминийгидрида. Приводимые детали организации процесса необходимы для расчета объема статистического ансамбля, определяющего количество макромолекул в рамках реализации имитационного подхода. Подробности организации лабораторного эксперимента представлены в работах [16; 18], на основании которых также будем утверждать о моноцентральной природе катализатора в условиях оказываемого на него гидродинамического воздействия.

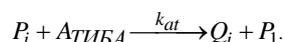
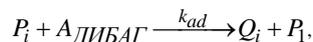
Рассчитанные мольные концентрации реагентов и объем статистического ансамбля макромолекул для проведения расчетов представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Условия проведения вычислительного эксперимента

Основной реагент	Мольная концентрация, моль/л	Количество молекул, шт.
Активные центры катализатора	$1.4 \cdot 10^{-4}$	210 (5%)
Изопрен	1.39	$4.2 \cdot 10^7$
Диизобутилалюминийгидрид	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^3$
Триизобутилалюминий	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^4$

Ранее проведенное исследование [19] показало, что при описании стадии обрыва цепи требуется учитывать передачу цепи как на диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), так и на триизобутилалюминий (ТИБА):



Дальнейшие вычисления проводились при следующих значениях кинетических параметров – $k_p = 48$ л/(моль·с), $k_{ad} = 8.16$ л/(моль·с), $k_{at} = 0.96$ л/(моль·с), $k_m = 0.0048$ л/(моль·с).

Для указанного в *табл. 1* ансамбля макромолекул потребовалось не более 40 мин организации расчетов в однопоточном режиме. Молекулярно-массовое распределение, полученное в результате проведения вычислительного эксперимента, представлено на *рис. 1*. Для представленных условий проведения эксперимента, характеризующихся наличием лишь одного типа активного центра и невысокой степенью конверсии, молекулярно-массовое распределение возможно воспроизвести с использованием одного из модельных распределений. Анализ *рис. 1* показал, что рассчитанная кривая молекулярно-массового распределения достаточно хорошо согласуется с модельным распределением Флори [20].

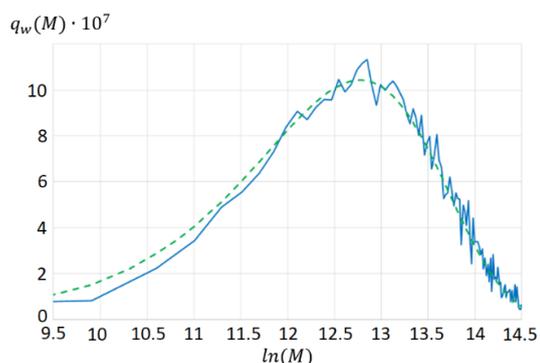


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полимерного продукта (линия – расчетные результаты, штрих – модельное распределение).

Достаточно часто при проведении исследований руководствуются анализом усредненных молекулярных характеристик, значения которых определяются экспериментально и служат основой для уточнения кинетического механизма или значений кинетических параметров. Среди подобных характеристик выделяют среднечисленную \overline{M}_n и среднемассовую \overline{M}_w молекулярные массы.

С целью демонстрации представленных методов для реализации имитационного подхода и оценки адекватности получаемых расчетных результатов также были получены зависимости \overline{M}_n и \overline{M}_w от конверсии мономера (рис. 2). Анализ полученных результатов показал, что максимальное отклонение расчетных значений от результатов лабораторного эксперимента при оценке \overline{M}_n составило 15.9%, а при оценке \overline{M}_w – 8.7%. К факторам, определяющим причины характерного отклонения расчетных значений \overline{M}_n и \overline{M}_w от точек эксперимента, можно отнести как погрешности организации лабораторного анализа, так и достаточно малый объем ансамбля макромолекул, рассматриваемый при моделировании. Очевидно, что вероятностный закон распределения, заложенный в основу реализации имитационного подхода по методу Монте-Карло, показывает наилучшие результаты на больших числах. Реализация вычислительных экспериментов с большим объемом статистического ансамбля макромолекул определяет необходимость интеграции технологий параллельных вычислений при проведении дальнейших исследований.

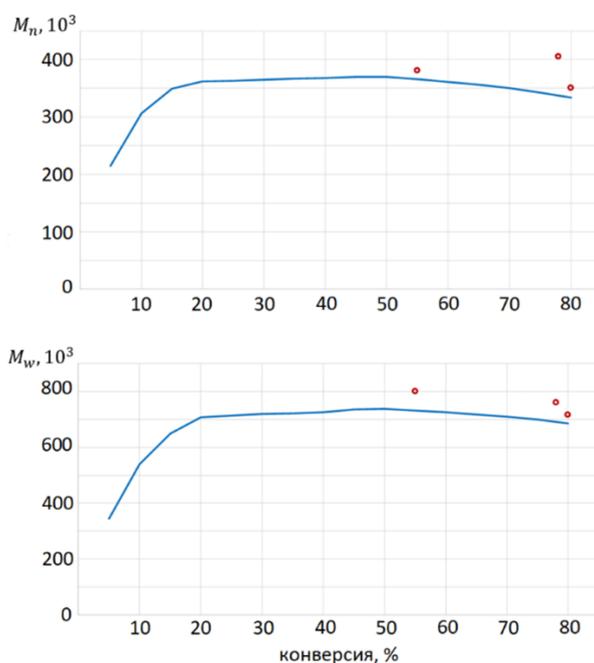


Рис. 2. Зависимость усредненных молекулярных характеристик от конверсии (линия – расчетные результаты, точки – эксперимент).

Заключение

Разработанный на основе метода Монте-Карло имитационный подход к моделированию физико-химических процессов позволяет решать задачи изучения сложных молекулярных взаимодействий на уровне, недоступном для экспериментов. Применительно к процессам синтеза полимерной продукции это становится возможным лишь в совокупности с современными цифровыми технологиями, адаптированным под работу с большими массивами данных.

В рамках данного исследования представлен алгоритм, позволяющий путем анализа огромного количества элементарных актов химических превращений проводить оценку сложной молекулярной структуры образуемого полимерного продукта. В основе реализации алгоритма лежит идея цифрового фракционирования моделируемых макромолекул полимера, представляющих собой динамические массивы данных, обработка которых возможна современными средствами ЭВМ. Объем статистического ансамбля, выражаемый количеством рассматриваемых макромолекул, определяет точность и качество получаемых расчетных результатов

Проведенные вычислительные испытания для продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимсо-державшей каталитической системы показали, что в рамках моноцентровой природы катализатора расчетные результаты достаточно хорошо согласуются с результатами модельного построения Флори, а представленный алгоритм может быть модифицирован для случаев моделирования процессов в присутствии полицентровых каталитических систем.

Характерное отклонение полученных результатов при оценке усредненных молекулярных характеристик может быть обосновано как объемом статистического ансамбля макромолекул, так и характерными погрешностями организации лабораторного эксперимента.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Монаков Ю. Б., Толстиков А. Г. Каталитическая полимеризация 1,3 диенов. М.: Наука, 1990. 211 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. 256 с.
4. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Дранишников Л. В. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1991. 350 с.
5. Tsourtou F., Peroukidis S., Peristeras L., Mavrantzas V. Monte Carlo algorithm based on internal bridging moves for the atomistic simulation of thiophene oligomers and polymers // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51. No. 21. P. 8406–8423. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01344.
6. 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.
7. Chaffey–Millar H., Stewart D., Chakravarty M. M. et al. A parallelised high performance Monte Carlo simulation approach for complex polymerisation kinetics // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2007. Vol. 16. No. 6. P. 575–592. DOI: 10.1002/mats.200700028.
8. Gao H., Waechter A., Konstantinov I. A. et al. Application and comparison of derivative-free optimization algorithms to control and optimize free radical polymerization simulated using the kinetic Monte Carlo method // *Computers & Chemical Engineering*. 2018. Vol. 108. P. 268–275. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2017.09.015.
9. 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 МонтеКарло // *Каучук и резина*. 2015. №2. С. 28–30.
10. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969. 431 с.
11. Gillespie D. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions // *The Journal of Physical Chemistry*. 1977. Vol. 81. No. 5. P. 2340–2361.
12. Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. 252 с.
13. Бигаева Л. А., Латыпов И. И., Усманов С. М и др. О проблеме решения обратной некорректной задачи в химической технологии полимеров: интерпретация гель-хроматограмм // *Вестник Казанского технол. ун-та*. 2015. Т. 18. №3. С. 86–92.
14. Свидетельство о государственной регистрации программы «ISOPRENEMONOMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии моноцентровой каталитической системы методом Монте-Карло / Т. А. Михайлова, Э. Н. Мифтахов, В. А. Михайлов, С. А. Мустафина. РФ. №2021610304 заявл. 23.12.2020; опубл. 12.01.2021. Бюл. №2.
15. Свидетельство о государственной регистрации программы «ISOPRENENPOLYMCM» для моделирования периодического процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы методом Монте-Карло / Т. А. Михайлова, Э. Н. Мифтахов, В. А. Михайлов, С. А. Мустафина. РФ. №2021612334 заявл. 23.12.2020; опубл. 16.02.2021. Бюл. №2.
16. 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. DOI: 10.7868/S0207401X15030139.
17. Патент 2668977. Российская Федерация. 2017. Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса / И. Ш. Насыров, Д. А. Жаворонков, В. Ю. Фаизова, О. Г. Шурупов, В. А. Васильев, Е. И. Левковская.
18. 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. DOI: 10.1134/S1070427213060219.
19. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Захаров В. П. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимосодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94. №1. С. 81–87. DOI: 10.1134/S1070427221010110.
20. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Heidelberg: Springer, 1953. 688 p.

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.7

**A SIMULATION APPROACH TO MODELING TO ESTIMATE
THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS**

© **E. N. Miftakhov***, **S. I. Mustafina**, **T. A. Mikhailova**, **S. A. Mustafina**

*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email promif@mail.ru*

The article is devoted to the description of methods and algorithms for the analysis of complex physical and chemical processes using a simulation approach to modeling. Unlike classical methods, the use of a simulation approach allows us to consider complex molecular interactions and reaction dynamics at a level inaccessible to experiments. In order to reproduce the molecular weight distribution curve, the work presents a step-by-step algorithm, which is based on the idea of digital fractionation of the resulting data array according to molecular weight values. Computational tests carried out for the product of isoprene polymerization in the presence of a neodymium catalyst showed that the calculated molecular weight distribution curve is consistent with the results of the model construction. The calculated values of average molecular masses showed satisfactory agreement with the results of laboratory experiments.

Keywords: simulation modeling, statistical approach, Monte Carlo, molecular weight distribution.

Received 01.03.2024.