

DOI: 10.15643/mmcct-2023-19

# О построении кривой молекулярно-массового распределения продукта полимеризации на основе моделирования методом Монте-Карло

С. А. Мустафина, Т. А. Михайлова\*

Уфимский университет науки и технологий

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

\*Email: t.a.mihailova@yandex.ru

В работе предложен подход к построению дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения полимера, базируемый на данных, получаемых в результате моделирования процесса полимеризации методом Монте-Карло. Продемонстрированы результаты построения на примере исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии моноцентровой каталитической системы.

**Ключевые слова:** моделирование, метод Монте-Карло, полимеризация, молекулярно-массовое распределение.

В основе производства синтетических каучуков (изопреновых, бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и др.) лежат процессы полимеризации и поликонденсации. Любой полимерный продукт характеризуется присутствием макромолекул различных размеров, следовательно, для оценки качества образующегося продукта важное значение имеет картина молекулярно-массового распределения.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) демонстрирует соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера, а коэффициент полидисперсности позволяет характеризовать ширину молекулярно-массового распределения. Существование ММР обусловлено статистическим характером реакций их образования, деструкции и модификации.

ММР обычно характеризуют числовой или массовой долей макромолекул, молекулярные массы  $M$  которых лежат в интервале от  $M$  до  $M + dM$  (где  $dM$  – шаг по молекулярной массе для построения молекулярно-массового распределения).

Ранее, в работах [1,2] был предложен статистический подход к моделированию полимеризационных и сополимеризационных процессов, в рамках которого в каждый момент времени течения процесса выполняются следующие шаги:

- 1) вычисляется вероятность осуществления каждой реакции кинетической схемы процесса;
- 2) вычисленные вероятности располагаются последовательно, заполняя полностью отрезок  $[0, 1]$ ;
- 3) разыгрывается случайное число на отрезке  $[0, 1]$ ;
- 4) в зависимости от части отрезка, в которую попадает случайное число, осуществляется имитация на уровне молекул соответствующей реакции кинетической схемы.

Соответственно, в результате осуществления моделирования посредством применения статистического подхода постоянно наблюдается изменение соотношения количества молекул и макромолекул, а также их длины (в случае процесса сополимеризации дополнительно и состава макромолекул) [3].

Применяя описанный подход, можно выполнять построение молекулярно-массового распределения аналогично экспериментальному методу, основанному на фракционировании полимеров (например, гельпроникающей хроматографии). Для построения необходимо произвести разбиение всех «мертвых» (неактивных) макромолекул полимера по фракциям, каждая из которых охватывает определенный интервал молекулярной массы. Например, на фракции с шагом в 18000: 0–18000, 18000–36000, 36000–54000 и т.д. (с включением в интервал правой границы), по которым распределяются макромолекулы с соответствующей молекулярной массой. Далее для каждой фракции необходимо вычислить массовую долю фракции – отношение общей массы «мертвых» макромолекул фракции к общей массе всех «мертвых» макромолекул полимера. С целью нормализации данных массовая доля каждой фракции дополнительно должна быть поделена на шаг фракционирования. Полученная зависимость нормализованной массовой доли фракции от молекулярной массы (или логарифма молекулярной массы) представляет собой дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения.

На *рис. 1* 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 (моделирование методом Монте-Карло) [4]. Анализ кривых 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.

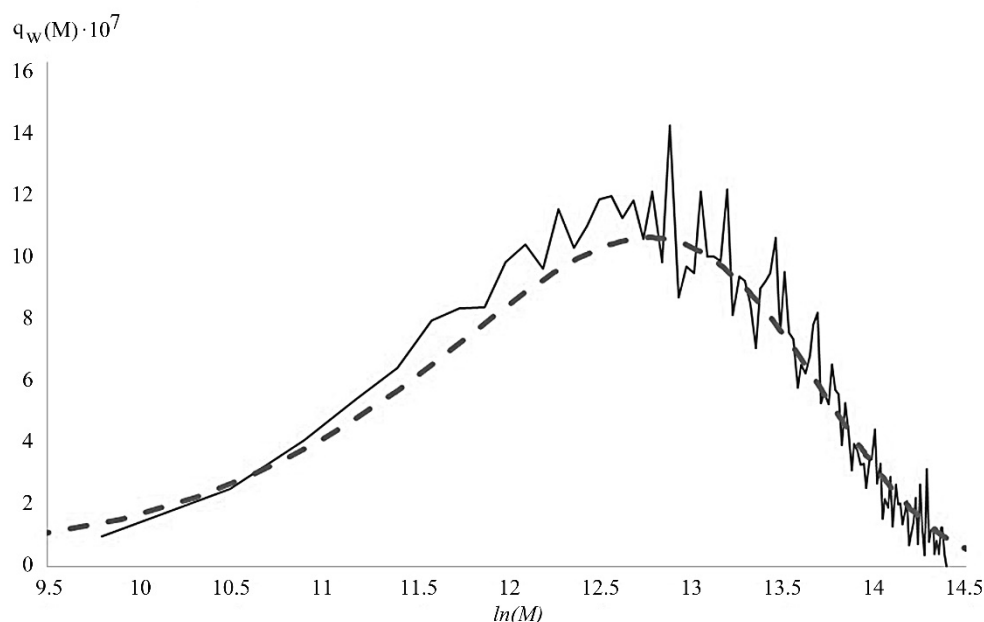


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полимера для конверсии мономеров 80% (пунктир – результаты кинетического моделирования, линия – результаты моделирования методом Монте-Карло).

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

## Литература

1. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Mustafina S. I., Mikhailov V. A. // *Journal of Physics: Conference Series*. 6. Сер. "VI International Conference on Information Technology and Nanotechnology, ITNT 2020". 2021. P. 012079.

2. Мустафина С. А., Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Михайлов В. А., Подвальный Е. С. Применение метода Монте-Карло в моделировании процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой титансодержащей каталитической системы // Сборник трудов Международной научной конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики», 7-9 декабря 2020 года, Воронеж. **2021**. С. 1006.
3. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Подвальный С. Л. Организация хранения и обработки результатов производственных и вычислительных экспериментов ведения полимеризационных процессов на основе баз данных // Сборник трудов Международной научной конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики», 13-15 декабря 2021 года, Воронеж. ООО «Вэлборн», **2022**. С. 650.
4. Мустафина С. А., Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Михайлов В. А. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. **2020**. № 4(42). С. 138.