

Введение Наиболее широкое распространение среди сополимеров изобутилена с различными диеновыми соединениями получил бутилкаучук (БК) – сополимер изобутилена с изопреном. В промышленных масштабах БК синтезируют по катионному механизму в среде полярного растворителя в присутствии галогенидов переходных металлов III-IV групп Периодической системы (чаще всего в качестве катализатора применяется трихлорид алюминия) [1]. Целью любого производства является получение продукта с требуемыми свойствами, и синтез бутилкаучука – не исключение. Однако характерные особенности протекания процесса сополимеризации изобутилена с изопреном (большие скорости элементарных реакций, повышенная чувствительность к примесям и т.д.) представляют большие трудности на пути решения данной задачи [2]. Решение может быть достигнуто двумя путями: эмпирическим способом и в рамках моделирования кинетики синтеза БК. В настоящее время развитие получил второй путь. В работе [3] был проведен обзор работ, посвященных моделированию кинетики сополимеризации изобутилена с изопреном, – показано, что в настоящее время отсутствуют модели, которые бы адекватно описывали кинетику процесса. Исходя из этого, в работе [3] была поставлена цель – разработка новой математической модели, максимально учитывающей все известные к настоящему времени стадии процесса синтеза БК и описывающей их в виде системы дифференциальных уравнений мгновенного расхода компонентов системы. Также в работе [3] была решена обратная кинетическая задача по определению неизвестных констант скоростей элементарных стадий с учетом неизотермичности процесса сополимеризации. Адекватность математической модели, предложенной в работе [3], была показана сравнением рассчитанных по модели и экспериментальных значений молекулярно-массовых характеристик БК. Моделирование кинетики синтеза бутилкаучука в рамках работы [3] производилось с помощью “детерминистического” подхода, то есть в рассуждениях не остается места понятию случайности – зная скорости изменения концентраций реагирующих веществ, можно точно рассчитать состояние системы в любой момент времени. Однако известно, что поведение молекул – процесс случайный. Если учитывать, что в одном моле вещества содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул, то, пронумеровав все молекулы в системе и спрогнозировав поведение каждой из них в следующий момент времени, появляется возможность определения поведения системы в целом. Этот вывод является закономерным ввиду того факта, что количество молекул настолько велико, что число прореагировавших за какой-то промежуток времени молекул, отнесенное к общему числу молекул, равно вероятности реакции одной молекулы по определению понятия вероятности. Этот способ моделирования, когда рассматриваются случайные процессы, происходящие на уровне молекул, называется статистическим подходом (в общем случае статистическое моделирование описывает системы с очень большим числом

степеней свободы) [4]. Если каждой молекуле присвоить свой порядковый номер и пытаться проследить историю происходящих именно с ней случайных событий, создаваемых с помощью генератора случайных чисел (то есть пытаться полностью имитировать процесс роста каждой макромолекулы), можно определить молекулярно-массовое распределение. Массовые доли цепей произвольной длины i будут пропорциональны массе всех цепей длины i , образовавшихся в результате имитации процесса синтеза полимера. Такой подход к моделированию процессов называется методом Монте-Карло [5-8]. В случае рассмотрения только одной молекулы, имеющей множество альтернативных конфигураций, которые реализуются с определенной долей вероятности, появляется возможность определения молекулярно-массового распределения всего полимера. Массовые доли здесь будут пропорциональны массам молекул различных конфигураций, умноженным на вероятность существования этих конфигураций в общей смеси. При достаточно большом числе молекул все эти конфигурации непременно реализуются, причем реализация происходит пропорционально вероятностям существования. Исходя из вышесказанного, нами была поставлена цель имитации кинетики катионной сополимеризации изобутилена с изопреном (катализатор – трихлорид алюминия, растворитель – метилхлорид) методом Монте-Карло.

1. Реализация метода Монте-Карло В рамках настоящего исследования кинетическая схема синтеза БК и вводимые обозначения были аналогичны использованным в работе [3]:

1. Инициирование (с протоногенной добавкой – водой) [1];
2. Рост цепи [1, 9-12];
3. Передача цепи на мономер [11-15]: на полимер [6, 16];
4. Обрыв цепи [1, 12, 14, 16]: гибель активного центра (нейтрализация заряда на конце цепи): протонированием противоиона (восстановление катализатора): восстановление активного центра:

Используемые обозначения: $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{10}, k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}, k_{20}, k_{21}, k_{22}, k_{23}, k_{24}, k_{25}, k_{26}, k_{27}, k_{28}, k_{29}, k_{30}, k_{31}, k_{32}, k_{33}, k_{34}, k_{35}, k_{36}, k_{37}, k_{38}, k_{39}, k_{40}, k_{41}, k_{42}, k_{43}, k_{44}, k_{45}, k_{46}, k_{47}, k_{48}, k_{49}, k_{50}, k_{51}, k_{52}, k_{53}, k_{54}, k_{55}, k_{56}, k_{57}, k_{58}, k_{59}, k_{60}, k_{61}, k_{62}, k_{63}, k_{64}, k_{65}, k_{66}, k_{67}, k_{68}, k_{69}, k_{70}, k_{71}, k_{72}, k_{73}, k_{74}, k_{75}, k_{76}, k_{77}, k_{78}, k_{79}, k_{80}, k_{81}, k_{82}, k_{83}, k_{84}, k_{85}, k_{86}, k_{87}, k_{88}, k_{89}, k_{90}, k_{91}, k_{92}, k_{93}, k_{94}, k_{95}, k_{96}, k_{97}, k_{98}, k_{99}, k_{100}$ – компоненты системы (табл. 1); $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{10}, k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}, k_{20}, k_{21}, k_{22}, k_{23}, k_{24}, k_{25}, k_{26}, k_{27}, k_{28}, k_{29}, k_{30}, k_{31}, k_{32}, k_{33}, k_{34}, k_{35}, k_{36}, k_{37}, k_{38}, k_{39}, k_{40}, k_{41}, k_{42}, k_{43}, k_{44}, k_{45}, k_{46}, k_{47}, k_{48}, k_{49}, k_{50}, k_{51}, k_{52}, k_{53}, k_{54}, k_{55}, k_{56}, k_{57}, k_{58}, k_{59}, k_{60}, k_{61}, k_{62}, k_{63}, k_{64}, k_{65}, k_{66}, k_{67}, k_{68}, k_{69}, k_{70}, k_{71}, k_{72}, k_{73}, k_{74}, k_{75}, k_{76}, k_{77}, k_{78}, k_{79}, k_{80}, k_{81}, k_{82}, k_{83}, k_{84}, k_{85}, k_{86}, k_{87}, k_{88}, k_{89}, k_{90}, k_{91}, k_{92}, k_{93}, k_{94}, k_{95}, k_{96}, k_{97}, k_{98}, k_{99}, k_{100}$ – константы скоростей реакций инициирования изобутилена и изопрена, роста цепи, передачи цепи на мономер и полимер, обрыва цепи, протонирования противоиона и восстановления активного центра, соответственно. Таблица 1 - Компоненты кинетической схемы

A R1(n,m) W R2(n,m) M1 P1(n,m) M2 P2(n,m) R1(1,0) P3(n,m) R2(1,0) P4(n,m) В работе [3] была приведена методика решения обратной кинетической задачи по определению неизвестных констант скоростей элементарных реакций процесса катионной сополимеризации, в рамках которой были математически доказаны следующие выводы: - реакции восстановления активных центров на концах «мертвых» цепей, передачи цепи на полимер, гибели растущей цепи и реакции восстановления катализатора не играют существенной роли при формировании молекулярно-массового распределения БК; - реакции гибели активных центров и передачи цепи на мономер невозможно кинетически идентифицировать отдельно друг от друга, эти два типа реакций кинетически описывались одной константой – была выбрана константа скорости передачи на мономер. С учетом

результатов работы [3] были записаны следующие уравнения расходов реагентов в системе: Система уравнений 1 где C_1 – концентрация катализатора; C_2 – концентрация изобутилена, C_3 – концентрация изопрена, C_4 , C_5 – концентрации активных центров единичной длины с изобутиленовыми и изопреновыми звеньями в конце, соответственно; C_6 – общая концентрация изобутиленовых и изопреновых активных центров, соответственно. Чтобы имитировать кинетику процесса методом Монте-Карло, определяли количество элементарных реакций на каждом шаге по времени в штуках. При имитации каждой элементарной реакции случайно генерировался номер цепи, на которой она происходит. Статистические ансамбли задавались по катализатору, первому мономеру – изобутилену и второму мономеру – изопрену. Для катализатора был принят статический ансамбль молекул. Условие, налагаемое на ансамбль и шаг по времени, выбираемый позднее – реализация хоть один раз за шаг розыгрыша передачи на мономер (самой медленной реакции). Ансамбли молекул для мономеров были рассчитаны из следующих пропорций: (1) где C_2 , C_3 и C_6 – статистические ансамбли и начальные концентрации изобутилена и изопрена, соответственно; C_1 – начальная концентрация катализатора. Значения констант скоростей элементарных стадий закладывались, исходя из аргениусовских зависимостей, полученных в работе [3]. Перерасчет значений констант скоростей элементарных стадий размерностью на размерность был произведен по следующим уравнениям (пересчитанные константы обозначались): k_1 , (2) Пересчет значений констант обусловлен тем, что для дальнейших расчетов нужны значения не концентраций компонентов, а количество их молекул в штуках. Так как решение проводилось на компьютере, то необходимо было разделить общее время, на котором строится молекулярно-массовое распределение, на шаги по времени с интервалом Δt . Тогда, обозначая n_1 , n_2 и n_3 , получили следующие рекуррентные соотношения для реагентов, записанные через количества молекул: Система уравнений 2 где индексы означают количество молекул реагентов системы в штуках в текущий момент времени и через шаг Δt , соответственно. Число элементарных реакций (количество розыгрышей соответствующих реакций) на каждом шаге по времени будет равно: где r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , r_5 , r_6 – число розыгрышей реакций инициирования, роста и передач на мономер. Алгоритм проведения расчета молекулярно-массового распределения БК заключался в следующей последовательности действий: 1. Задавали статистический ансамбль молекул катализатора ($6 \cdot 10^8$ молекул). Принцип выбора ансамбля заключался в следующем – ансамбль должен быть оптимальным: с одной стороны – достаточным, чтобы разброс значений при многократном расчете был неощутим, с другой – должен быть учтен факт, что увеличение ансамбля приводит к резкому росту времени расчета [17]. 2. Рассчитывали ансамбль молекул мономеров, пересчитывались константы по уравнениям (1) и (2). 3. Задавался шаг по времени. Принцип выбора шага

заклучался в следующем [17]. Шаг должен быть достаточным, чтобы на каждой итерации по времени (временном шаге) число розыгрышей каждой элементарной реакции было не нулевым (а лучше не менее 10). Иначе эта реакция не будет осуществляться, что, в свою очередь, приведет к неверным результатам. С другой стороны, нужно учитывать, что слишком большой шаг уменьшает точность расчета.

4. Осуществляли следующий цикл по времени:

4.1. “Инициирование процесса”

4.1.1. определяли количество образовавшихся на шаге активных центров сополимеризации.

4.2. “Образование растущих цепей R10 и R20”

4.2.1. определяли количество образовавшихся растущих карбокатионов, при этом производилась операция пересчета числа розыгрышей;

4.2.2. образованные в результате 4.2.1 активные центры добавляли в набор активных цепей R1 и R2, им присваивались порядковые номера.

4.3. “Реакция роста цепи”

4.3.1. по выражениям, приведенным выше, определяли количество элементарных реакций роста r_{11} , r_{12} , r_{21} , r_{22} на шаге по времени;

4.3.2. разыгрывали тип реакции роста (то есть тип активного центра полимеризации и мономера), при этом вероятность выбора того или иного типа реакции пропорциональна r_{ij} , на шаге по времени;

4.3.3. разыгрывали номер той цепи, на которой будет осуществлен рост – розыгрыш происходит среди цепей, подходящих под этот тип реакции;

4.3.4. длину цепи, определенную розыгрышем на этапе 4.3.3., увеличивали на единицу;

4.3.5. производили пересчет количества элементарных реакций роста r_{ij} , – данная операция обусловлена тем фактом, что перекрестный рост в процессе сополимеризации изменяет количество растущих цепей с различными концевыми звеньями, значит, скорость протекания дальнейших реакций тоже претерпевает изменение;

4.3.6. повторяли пункты 4.3.2 ÷ 4.3.5 до тех пор, пока не были израсходованы все розыгрыши, отведенные для реакции роста на этом шаге;

4.3.7. производили расчет количества оставшихся молекул мономера.

4.4. “Реакция передачи цепи”

4.4.1. по выражениям, приведенным выше, определяли количество элементарных реакций передачи цепи на мономер r_{10} , r_{20} , на шаге по времени;

4.4.2. разыгрывали тип реакции передачи (тип растущего карбокатиона и мономера), при этом вероятность выбора того или иного типа реакции пропорциональна r_{i0} , на этом шаге по времени;

4.4.3. разыгрывали номер той цепи, на которой будет осуществлена передача – розыгрыш производился среди цепей, подходящих под этот тип реакции;

4.4.4. цепь, определенную розыгрышем в пункте 4.4.3., убирали из набора растущих цепей, при этом производили операцию присвоения последней цепи из набора цепей этого же типа порядкового номера убранный цепи;

4.4.5. количество полимерных цепей с длиной, равной длине цепи из пункта 4.4.2, увеличивали на единицу;

4.4.6. пункты 4.4.2 ÷ 4.4.5 повторяли, пока не израсходовались все розыгрыши, отведенные для реакции передачи цепи на мономер на шаге по времени;

5. Выводили молекулярно-массовое распределение на экран.

2. Адекватность имитационной модели Адекватность

имитационной модели проверялась сравнением модельных и экспериментальных зависимостей (рис. 1) из работы [1] при фиксированном . Средняя относительная ошибка расчета по модели составила 8.7 %. Рис. 4 - Экспериментальные [1] и рассчитанные по модели зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от температуры. $T = 173 \text{ K}$; $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ (0.001 % масс.); $[M_1] = 3.03 \text{ моль/л}$ (30 % масс.); $[M_2] = 0.06 \text{ моль/л}$ (1.5 % масс.); $[H_2O]: [AlCl_3] = 1:1$ Заключение Таким образом, в работе была проведена имитация методом Монте-Карло кинетики процесса катионной сополимеризации изобутилена с изопреном (катализатор – трихлорид алюминия, растворитель – метилхлорид) с использованием ариениусовских зависимостей констант скоростей элементарных реакций, определенных в работе [3] в рамках решения обратной кинетической задачи. Имитационное моделирование этого процесса открывает широкие возможности: дальнейшее использование результатов исследования предполагается в разработке экспертной системы, работающей в режиме «советник» при управлении синтезом БК в производстве.