

УДК 51-73

Моделирование трехмерной свободно-радикальной полимеризации методом Монте-Карло

© М.Н. Фаттахов¹, Р.Р. Исмаилов², Э.Д. Шакирьянов³, С.М. Усманов⁴

Аннотация. В данной работе рассматривается модель процесса трехмерной свободно-радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов до предельных степеней превращения. В основу модели реакционной системы положен реактор идеального смешивания, не учитывающий геометрию роста полимерной цепи. Реакционный процесс моделируется методом Монте-Карло.

Ключевые слова: трехмерная свободно-радикальная полимеризация, реактор идеального смешивания, метод Монте-Карло.

1. Введение

Задача направленного синтеза полимеров олигоэфиракрилатов (ОЭА) с заранее известными прочностными свойствами и по сей день является весьма актуальной. Для решения такой проблемы необходимо выбрать оптимальный режим полимеризации ОЭА с контролируемой глубиной превращения, что требует глубоких знаний кинетики трехмерной свободно-радикальной полимеризации ОЭА. Проведение множественных экспериментов трудоемко и требует определенных затрат времени и дорогостоящего лабораторного оборудования. Разработанная же и откалиброванная математическая модель позволяет имитировать процесс полимеризации с различными начальными условиями, не требуя больших материальных и временных ресурсов. В процессе численного эксперимента параметры состояния системы контролируются в произвольный момент времени. Процесс свободно-радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов протекает по классическому механизму радикальной полимеризации [1], включающий в себя реакции иницирования, роста, обрыва и передачи цепи. Для описания кинетики полимеризации ОЭА используют одну из кинетических моделей: механическую, вязкостную или модель свободного объема. Важно отметить, что протекание процесса трехмерной полимеризации сопровождается изменением «физического» состояния реакционной массы от жидкого до стеклообразного. Это в свою очередь влечет за собой уменьшение констант скоростей элементарных реакций. Следует заранее определить, что речь идет не об истинных значениях константы скорости роста цепи, во многом зависящей от химической природы, а об эффективной константе скорости роста цепи, зависящей от физического состояния реакционной среды, определяемой молекулярной подвижностью свободного радикала и двойной связи [2].

2. Объект исследования

В качестве объекта исследования ОЭА был выбран полимер - 1,6 ди-(метакрилоилокси) гексаметилен (МГ). Структурная формула МГ, построенная в программном комплексе HYPER CHEM 6.0.1 представлена следующим образом:

¹Ассистент кафедры ММ и ИС, БирГСПА, г. Бирск; hanzafar@mail.ru.

²Старший преподаватель кафедры И и ИТО, БирГСПА, г. Бирск; esmrauf@mail.ru.

³Заведующий кафедры ТФ и ФЭ, БирГСПА, г. Бирск; hanzafar@mail.ru.

⁴Ректор БирГСПА, г. Бирск; hanzafar@mail.ru.

где N_I – число молекул инициатора, μ_I и μ_M – молярные массы инициатора и мономера. Тогда общее число молекул мономера:

$$N_M = N_R - N_I. \quad (3.3)$$

В таблице 2 приведены физические параметры реакционной модели.

$\frac{m_I}{m_M}$	N_I	N_N	$k_d, 1/c$	$k_p, л/(моль*с)$	$k_t, л/(моль*с)$	$V_R, л$
0,01	16435	983565	1,13e-4	6400	2,22e6	4,21e-19

Таблица 2: Параметры моделируемой реакционной системы

k_d , k_p и k_t – константы реакций распада инициатора, роста полимерной цепи и обрыва соответственно.

При проведении численного эксперимента предполагалось наличие в системе одного радикала. Исходя из общего состояния, рассчитывались скорости иницирования (W_i) (лимитируется реакцией распада инициатора), скорость реакции роста (W_p), скорость обрыва (W_t), скорости роста на подвешенную двойную связь (W_{pD}):

$$W_i = k_d I / 2,$$

$$W_p = k_p R \cdot M, \quad (3.4)$$

$$W_t = k_t R^2,$$

$$W_{pD} = k_p R \cdot D,$$

где I , R , M , D – общее число молекул инициатора, радикалов, мономера и количества подвешенных двойных связей в системе, k_d , k_p , k_t – численные значения констант распада, скорости роста и обрыва соответственно. Здесь все скорости приводятся в размерности количество реакционных актов за единицу времени (1/с).

На текущее состояние системы рассчитывается шаг модельного времени Δt – минимальный интервал времени, за которое возможно изменение состояния системы:

$$\Delta t = \frac{1}{\sum_J W_J}, \quad (3.5)$$

J – тип реакции.

Имитирование элементарных реакций проводится согласно условию:

$$\xi < \Delta t \cdot W_J, \quad (3.6)$$

где ξ – случайное равномерно распределенное число в интервале $[0, 1)$.

В случае, если значение ξ выпадает в заданный интервал, проводится одна J -ая реакция. Состояние реакционной системы пересчитывается, вычисляется новый шаг Δt и процесс повторяется в цикле. Выход из цикла осуществляется либо по достижении определенного времени или заданной конверсии.

4. Результаты численного эксперимента

В ходе численного эксперимента было проведено 5000 имитаций полимеризационного процесса с последующим усреднением и сглаживанием полученных зависимостей.

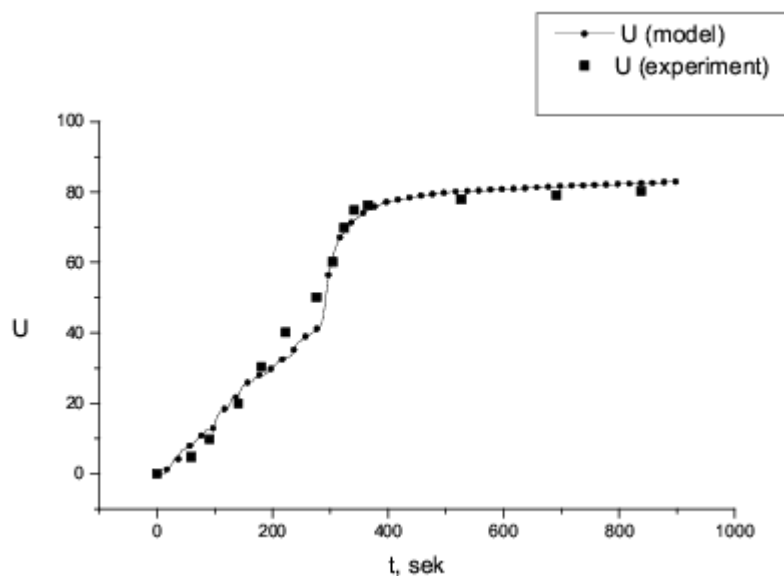


Рис.2. Кинетические кривые полимеризации (точками показан ход экспериментальной зависимости полимеризации МГ при $T=363$ К [2])

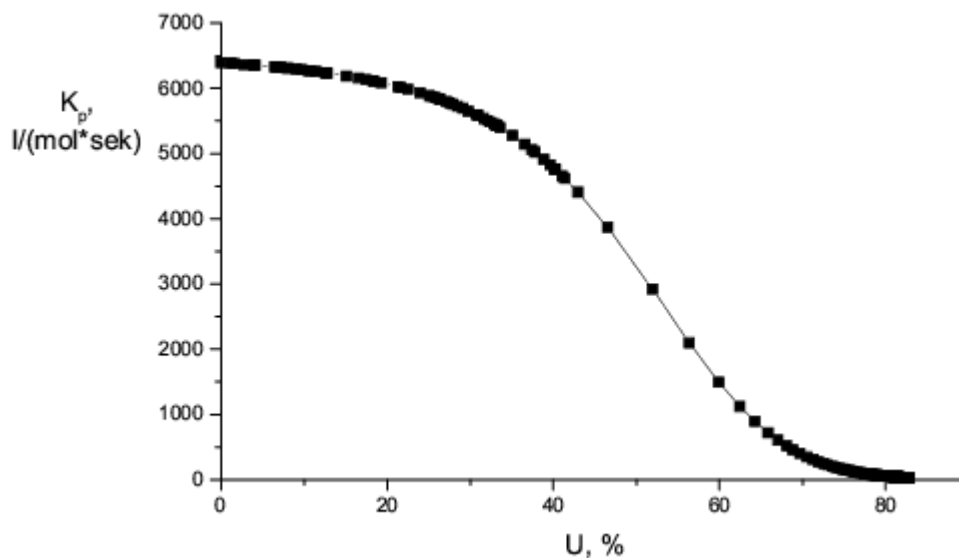


Рис.3. Зависимость константы скорости роста от степени превращения

На рис. 2 показаны расчетная и экспериментальная конверсионные кривые. Как видно из рисунка, модельная кривая показывает хорошее совпадение с экспериментальными

данными. Модельный расчет проводился с теми же значениями параметров, что и эксперимент.

Изменения константы скорости роста от конверсии показаны на рис.3. Влияние диффузионного эффекта уже сказывается по достижении 40-45% конверсии. При этом константа скорости роста уменьшается почти на треть. С увеличением степени превращения наблюдается резкое падение скорости полимеризационного процесса, что должно привести к накоплению радикалов в системе. На этой стадии, ввиду ограниченной подвижности активных радикалов, реакции роста и обрыва протекают значительно медленнее. Это связано с изменением фазового состояния реакционной массы от жидкого до стеклообразного.

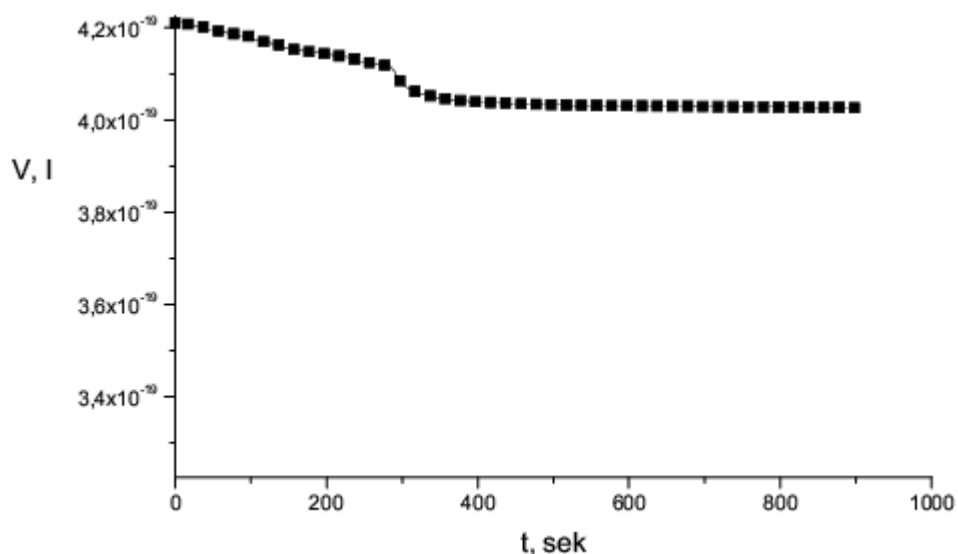


Рис.4. Изменение реакционного объема со временем в ходе полимеризации МГ

На рис.4 показан график изменения объема вещества модельного реактора в ходе полимеризационного процесса. Образованное полимерное тело имеет более высокую плотность нежели исходный мономер и находится в твердом состоянии. В результате при протекании химической реакции наблюдается уменьшение общего объема реакционной системы.

5. Заключение

Разработанная модель и созданное на ее основе программное обеспечение позволяет на качественном и количественном уровне имитировать процесс трехмерной свободно-радикальной полимеризации МГ. При этом возможна калибровка модели для имитации процесса трехмерной свободно-радикальной полимеризации любого другого полифункционального мономера или олигомера.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №08-01-97028-р_поволжье_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966. - 299 с.
2. Грипина И.Н., Сивергин Ю.М., Киреева С.М., Жильцова Л.А. //Пластические массы. - 2000. - № 1. - С.7.
3. Сивергин Ю.М., Грипина И.Н., Турьев А.В. Кинетика распада гидроперекиси кумола
4. Buback M., Macromol. Chem. 191, (1575) 1990.
5. Stickler M., Panke D., Hamielec A.E. // J.Polymer Science, 1984. - V.22. - P.2243 - 2253.
6. Kelly F.N., Bueche F. // J. Polym. Science, 1961. - Vol. L. - P.549 - 556.
7. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. - 312 с.
8. Липатов Ю.С. // Успехи химии. - 1978. -Т. XLVII. - № 2. - С. 332.

Modelling of three-dimension free-radical polymerisation by the Monte-Carlo method.

© M.N. Fattakhov⁵, R.R. Ismailov⁶, E.D. Shakiryaynov⁷, S.M. Usmanov⁸

Abstract. In this paper the model of three-dimensional free-radical polymerization process of oligoetheracrilates to limited degrees of transformation is considered. The reactionary system model is based on the ideal mixing reactor, not taking into account the geometry of the growth of the polymer chain. The reactionary process is modeled by the Monte-Carlo method.

Key Words: three-dimension free-radical polymerisation, ideal mixing reactor, Monte-Carlo method.

⁵Lecturer of MM and IS Chair, BirSSPA, Birsk; hanzafar@mail.ru.

⁶Senior teacher of I and ITE Chair, BirSSPA, Birsk; esmrauf@mail.ru.

⁷Associate professor, head of the TP and PE Chair, BirSSPA, Birsk; hanzafar@mail.ru.

⁸Professor, chancellor of BirSSPA, Birsk; hanzafar@mail.ru.