

Зам. директора по науке Ю.К. Гусев,
(ВФ ФГУП «НИИСК»), тел. (473) 249-38-02
профессор С.Г. Тихомиров, доцент А.А. Хвостов,
доцент И.А. Хаустов
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем,
тел. (473) 255-38-75

Имитационное моделирование процесса деструкции полимера

Рассмотрен подход к моделированию молекулярно-структурных характеристик полимеров в ходе процесса термоокислительной деструкции. За основу принято имитационное моделирование случайных процессов разрушения макромолекул полимера.

In work the approach to modelling of molecular-structural characteristics of polymers during process thermooxidizing destruction is considered, for a basis imitating modelling of stochastic processes of destruction of macromolecules of polymer is accepted.

Ключевые слова: деструкция, имитационное моделирование.

Одним из методов прогнозирования свойств эластомеров в процессе их деструкции является имитационное моделирование основных процессов на молекулярном уровне.

Имитационное моделирование — метод, позволяющий строить модели, описывающие процессы так, как они проходили бы в действительности. Такую модель можно изменять как для одного испытания, так и заданного их множества. При этом результаты будут определяться случайным характером процессов.

Основные допущения моделирования.

Рассмотрим макромолекулу как массив некоторых абстрактных элементарных частиц, связанных друг с другом жесткой связью (назовем такую систему частиц моделью макромолекулы). В первом приближении пренебрегаем их подвижностью, взаимодействием, конформационным состоянием и теплообменом. Множество таких идеализированных макромолекул представляет выборку из генеральной совокупности всех макромолекул, находящихся в исследуемом объеме.

Качественное соответствие задаваемого на этом этапе состава реальному полимеру осуществляется через функцию молекулярно-массового распределения (ММР), характеризующую в реальном полимере распределение концентраций отдельных фракций макромолекул по их длинам или весам. С другой стороны, в математической идеализации используется распределение количества элементарных моделей макромолекул по их длинам.

Очевидно, что в целях экономии вычислительных ресурсов ЭВМ необходимо ввести масштабные коэффициенты, позволяющие ставить в соответствие длины моделей макромолекул и веса реальных прототипов, а также концентрации реальных макромолекул и количество их моделей в исследуемой выборке [1].

Элементарные акты взаимодействия.

Реальный процесс деструкции заключается в химическом разрушении связей внутри макромолекул и образовании двух и более новых макромолекул с весом, сумма которого равна весу исходной макромолекулы. Таким образом, необходимо моделировать элементарный акт разрыва макромолекулярной цепи деструктурирующим агентом.

Введем следующие упрощения:

- считаем, что за один акт взаимодействия осуществляется разрушение одной связи в совокупности всех макромолекул, представленных единым множеством элементарных частиц;

- место разрыва случайно и подчиняется равномерному закону распределения;

- считаем, что за один интервал реального времени осуществляется количество элементарных актов взаимодействия, пропорциональных концентрации деструктора в системе;

- каждый акт взаимодействия соответствует одному интервалу машинного времени.

Представим рассмотренный подход следующей схемой, поясняющей элементарный акт взаимодействия:

oooooo ooooo oo oooooooooo oooooo oooooo
 ooo ooooooooooo
 все множество моделей макромолекул,

ooooXooo ooooo oo oooooooooo oooooo oooooo
 ooo ooooooooooo
 добавление точки разрыва X,

oooo ooo ooooo oo oooooooooo oooooo oooooo
 ooo ooooooooooo
 формирование новой совокупности моделей макромолекул.

Таким образом, каждый акт взаимодействия увеличивает количество моделей макромолекул на одну при сохранении общей длины (суммарной молекулярной массы). При этом вид функции ММР меняется, т.к. весь набор макромолекул теперь состоит из наборов с новыми длинами (молекулярными весами).

Для осуществления имитационного моделирования процесса деструкции во времени реализуется следующий алгоритм:

1. Задание исходного множества моделей макромолекул в соответствии с заданной функцией ММР. Для этого ММР разбивается на фракции и осуществляется перевод массовой доли макромолекул в объеме в целое число количества моделей макромолекул, входящих в данную фракцию. После этого осуществляется перевод в соответствии с выбранным масштабным коэффициентом молекулярной массы полимера данной фракции в целое число, соответствующее длине модели макромолекулы. Таким образом, формируется модельное множество

```

        o o o o
    o o ... o o o o
o o ... o o ... o o o o
o o ... o o ... o o o o
o o ... o o ... o o o o ... и т.д.
```

2. Задается начальная концентрация деструктирующего агента, которая определяет количество элементарных актов взаимодействия деструктора с макромолекулами полимера. В первом приближении принята прямая пропорция между количеством актов взаимодействия и концентрацией деструктора, причем количество актов округляется до целого числа.

3. Формируется закон изменения концентрации деструктора, исходя из экспериментальных данных по степени его исчерпания в ходе реакции деструкции.

4. Формируется количество актов взаимодействия, осуществляемых за один интервал реального времени с учетом текущей концентрации деструктирующего агента.

5. Осуществляется запуск процедуры актов элементарного взаимодействия, реализующей установку точки разрыва в случайном месте всей совокупности моделей макромолекул с использованием датчика случайных чисел с равномерным распределением. Процедура вызывается столько раз, сколько определено за один промежуток реального времени с учетом текущей концентрации деструктора.

6. Осуществляется подсчет полученных моделей макромолекул и группировка по длинам во фракции, после чего по этим данным строится функция ММР.

На основе рассмотренного подхода реализовано программное обеспечение, осуществляющее имитационное моделирование процесса деструкции. Основные этапы программирования задачи:

1. Преобразованием исходной ММР формируется общая цепь, состоящая из более мелких цепочек (исходные молекулярные фракции). В роли звена выступает символ '0', в роли разделителя символ '/'.

2. Вся цепь записывается в строку, т.к. в основе метода – работа со строками (класс string в языке C++).

3. Случайным образом генерируются точки разбиения (их количество равно количеству деструктора в данный момент времени). Каждая такая точка – это позиция в строке, в которую осуществляется вставка разделителя со сдвигом содержимого строки вправо.

4. Осуществляется расчет длины и количества цепочек в общей цепи.

5. Исходя из полученных данных, строится график ММР в данный момент времени.

6. Далее процесс повторяется с пункта 3 до тех пор, пока полностью не исчерпывается деструктор. Дальнейший процесс устойчив, ММР не изменяется.

Результаты моделирования, представленные на рис. 1, показывают качественно верное описание имитационной моделью изменений ММР, происходящих в процессе деструкции полимера.

Сравнение экспериментальных данных об изменении ММР полибутадиена в ходе процесса термоокислительной деструкции, полученных с помощью гель-проникающей хроматографии и разработанной имитацион-

ной модели показало качественное соответствие результатов (рис. 2).

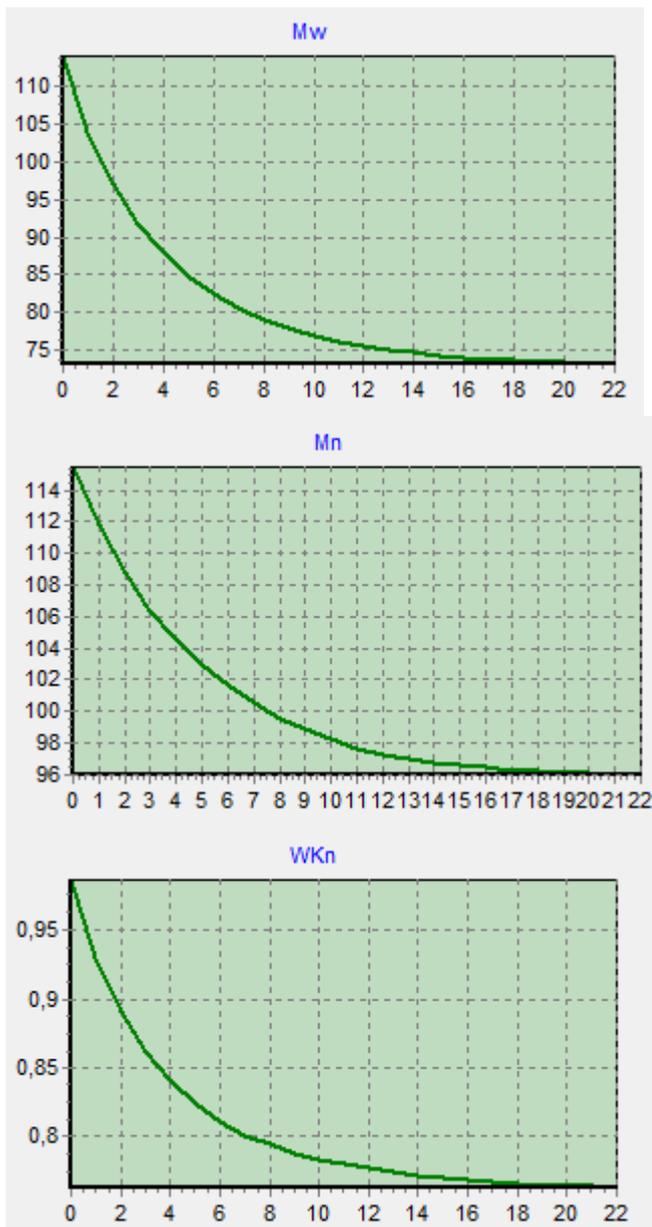


Рис.1. Динамика изменения молекулярных масс и полидисперсности полимера

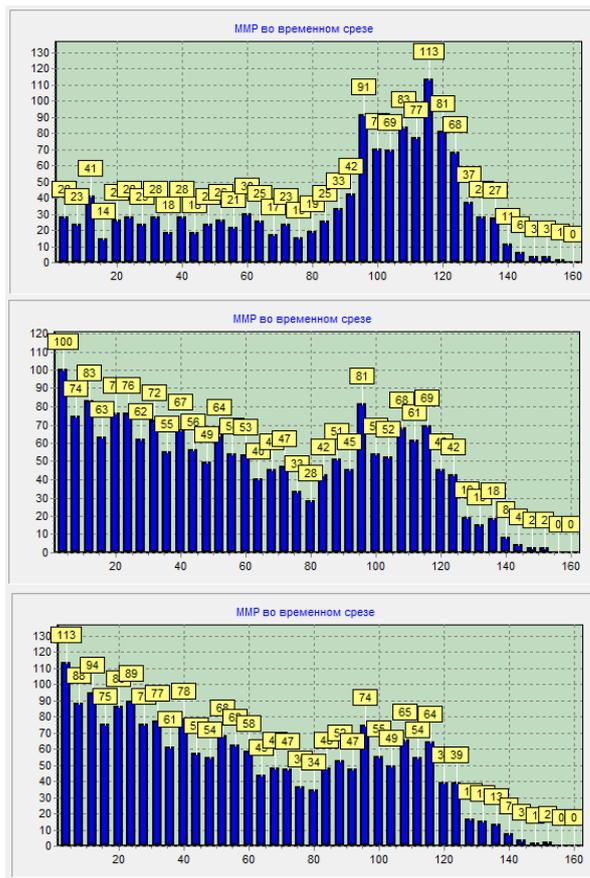


Рис. 2. Динамика изменения MMP полимера в ходе процесса деструкции

Разработанное алгоритмическое и программное обеспечение позволяет качественно верно описывать изменение молекулярных масс, полидисперсности и MMP линейного полимера в ходе процесса деструкции. Дальнейшим развитием данной работы является дополнение имитационной модели масштабными расчетными блоками для обеспечения количественного соответствия модельных и экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Битюков, В.К. Управление качеством в процессах растворной полимеризации: [Текст]: монография / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, В.Ф. Лебедев [и др.] - Воронеж, 2008. - 156 с.