

Аспекты имитационного моделирования радиолiza полимеров

С. А. Зайцев, email: kondroshsergiano@gmail.com

Е. А. Карпов, email: believedream95@gmail.com

А.С. Коновской, konovar68@gmail.com

Воронежский государственный университет

***Аннотация.** В данной работе приводятся результаты моделирования пространственной структуры комплекса ценных полимерных молекул с фиксированным валентным углом и последующего его облучения ионизирующим излучением. Расчет конформации, конфигурации молекул и межмолекулярных связей производится посредством стохастического моделирования. Моделирование радиолiza производится путем моделирования треков частиц ионизирующего излучения при прохождении их через молекулярный ансамбль. Изучено изменение молекулярно-массового распределения при образовании межмолекулярных связей на этапе полимеризации и при воздействии на модель ионизирующего излучения. Моделирование производилось при помощи языка Python.*

***Ключевые слова:** имитационное моделирование, компьютерное моделирование, полимеризация, радиолиз.*

Введение

Одним из непосредственных атрибутов хозяйственной деятельности человека является производство пластмасс. Первая синтетическая пластмасса была произведена на основе нитроцеллюлозы в 1855 году английский ученым Александром Паркесом и была названа по фамилии создателя – паркезином.

С середины прошлого века общемировое производство пластмасс растет по экспоненте и в настоящее время годовой объем производства составляет 350-400 миллионов тонн [1]. Общее же количество произведенного пластика составляет около 6-8 миллионов тонн. Из этого количества было переработано около 9%, а сожжено 12%.

Помимо попадания в естественные пищевые цепочки, пластмассовые отходы, разлагаясь в течение столетий, могут выделять вещества, влияние которых на биосферу непредсказуемо. Существуют виды пластиков с повышенной способностью к ускоренному разложению, в том числе био-, уф- и оксоразлагаемые. Однако зачастую

разлагающие агенты обеспечивают распад исходных изделий на микрочастицы из того же самого пластика, который и далее участвует в пищевых цепочках. Также, в настоящее время активно ведутся научные изыскания по созданию бактерий, которые могут перерабатывать обычные виды пластика. Существует несколько традиционных химических и термохимических способов разложения полимеров. Стоит отметить, что данным способам переработки присуща либо высокая температура, либо высокое давление, либо и то и другое. То есть, для осуществления данных процессов необходимо большое количество внешней энергии.

Таким образом, поиск альтернативных способов переработки отходов данного вида становится значимой задачей для современного человечества. Для достижения данной цели могут быть применены не только химические способы, но и радиационные (так называемый радиолит). Одним из альтернатив является методика разложения под воздействием ионизирующего излучения, которая также позволяет в некоторых случаях ускорять/способствовать полимеризации.

Важным шагом для внедрения радиолит в промышленное производство является создание компьютерных моделей, позволяющих достоверно моделировать процессы, происходящие при облучении молекулярных структур.

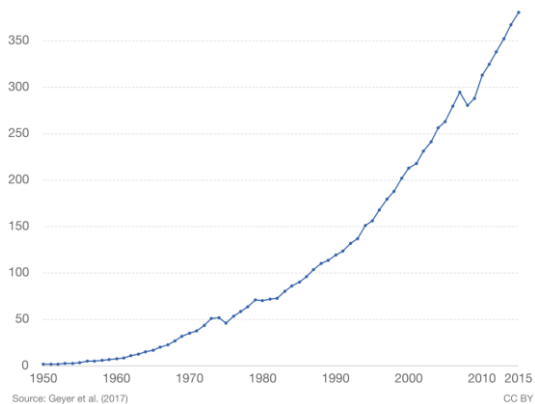


Рис. 1. Общемировое производство пластика по годам в млн. тонн

2. Моделирование пространственной структуры

В простейших статистических теориях полимерную молекулу моделируют в виде бестелесной свободно-сочлененной цепи, отдельные

звенья которой подвергаются хаотическому тепловому движению. Тогда построение полимерной цепи осуществляется последовательно, с помощью углов Эйлера:

$$R = \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\cos(\gamma) - \cos(\beta)\sin(\alpha)\sin(\gamma) & -\cos(\gamma)\sin(\alpha) - \cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & \sin(\beta)\sin(\gamma) \\ \cos(\beta)\cos(\gamma)\sin(\alpha) + \cos(\alpha)\sin(\gamma) & \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma) & -\cos(\gamma)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (2)$$

Находится вектор с началом в последнем узле молекулы, согласно заданным углам поворота, затем на векторе откладывается отрезок, равный длине межатомной связи, его конец — это координаты следующего узла полимерной цепи. В случае цепи с фиксированными валентными углами по схожему алгоритму применяется матрица поворота вокруг произвольной оси где $\vec{v}=(x,y,z)$ — единичный вектор, задающий ось вращения, а θ — угол поворота.

$$M(\vec{v}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))x^2 & (1 - \cos(\theta))xy - \sin(\theta)z & (1 - \cos(\theta))xz + \sin(\theta)y \\ (1 - \cos(\theta))yx + \sin(\theta)z & \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))y^2 & (1 - \cos(\theta))yz - \sin(\theta)x \\ (1 - \cos(\theta))zx - \sin(\theta)y & (1 - \cos(\theta))zy + \sin(\theta)x & \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))z^2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Так как в ансамбле есть несколько цепочек, после расчета каждого конечного мономера, последующий мономер, то есть начало цепочки задается случайным образом. Возможны случаи, когда мономер выходит за границы области моделирования, или оказывается расположенным слишком близко к уже имеющимся в модели мономерам.

Чтобы исключить данные ошибки, применены алгоритмы перерасчета в совокупности с программными счетчиками. Первый счетчик учитывает количество перерасчетов отдельного мономера, и обнуляется при переходе на новый мономер. Второй счетчик учитывает суммарное количество ошибок при расчете каждой молекулы. В случае возникновения ошибки выхода за границы бокса или при самопересечении молекулы расчет мономера повторяется, при этом происходит приращение счетчика ошибок по мономеру, как только значение данного счетчика превышает установленный предел, алгоритм расчета координат рассчитывает координаты предыдущего мономера заново.

Попутно при приращении первого счетчика так же приращивается и второй. В случае, если второй счетчик превышает предельное значение, процесс расчета мономеров текущей молекулы начинается заново, с первого узла. При этом счетчик ошибок по молекуле сбрасывается. Процедура расчета координат мономеров ансамбля продолжается до тех пор, пока все мономеры не будут рассчитаны. Блок-схема процесса представлена на рис.2. Пример ансамбля из 3000 мономеров в ячейке пространства 20*20*20 (в единицах длины связи

между мономерами) представлен на рис. 3. Молекулы имеют вид цепочки с валентным углом в 75 градусов.

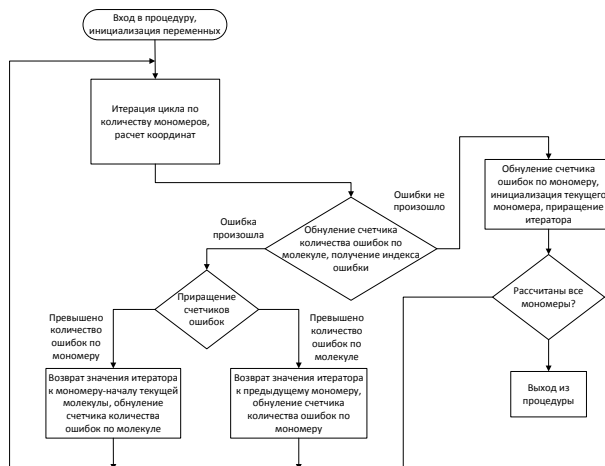


Рис. 2. Блок-схема процесса построения молекулярного ансамбля

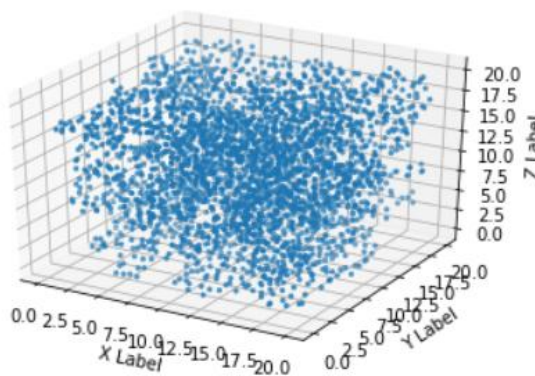


Рис. 3. Ансамбль из 3000 мономеров в 21 молекуле

3. Моделирование процесса полимеризации

Вторым этапом в построении пространственной модели молекул является моделирование образования межмолекулярных связей между отдельными молекулами ансамбля. Данный процесс имеет место быть на этапе вулканизации или полимеризации эластомеров и полимеров, в

результате образуется единая связанная пространственная структура, вторичные связи имеют на порядки более маленькие энергетические характеристики относительно первичных связей, но влияние их на эксплуатационные характеристики изделий из того или иного полимера очень и очень значительно.

Алгоритм построения вторичных связей состоит из двух этапов: выявление всех потенциальных пар мономеров которые могут образовать вторичные связи (с учетом максимального расстояния между мономерами, при превышении которого связь не образуется), и непосредственно добавление связей в модель (с заданной вероятностью образования оных, которая может быть обоснована особенностями полимеризации моделируемого полимера) на основе потенциальных пар, рассчитанных на первом этапе. На рис.4 представлена визуализация ансамбля без вторичных связей и с ними.

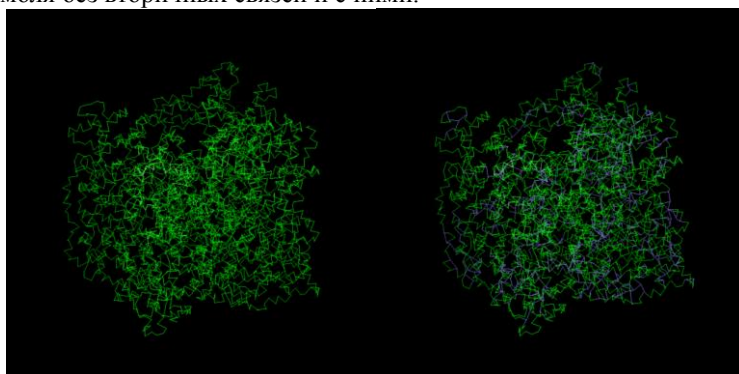


Рис. 4. Внешний вид ансамбля из 1000 мономеров до и после образования межмолекулярных соединений

Одной из важнейших характеристик для данного типа задач является молекулярно-массовое распределение (ММР, полидисперсность), позволяющее однозначно сопоставить текущее состояние внутренней структуры полимера и его эксплуатационные характеристики, степень содержания отдельных мономеров в образце и так далее [2,3]. ММР представляет собой отношение соотношению количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера.

В качестве примера приведем модель ансамбля, изначальное ММР которого было задано как набор коротких цепочек длиной до 500 мономеров, всего в ансамбле 3000 мономеров, визуализация ММР до построения вторичных связей представлена на рис.5.

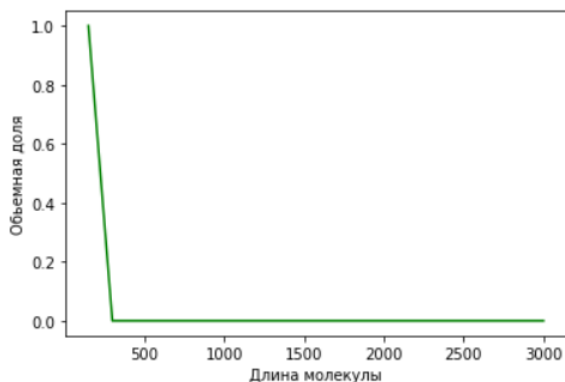


Рис. 5. ММР ансамбля до образования вторичных связей

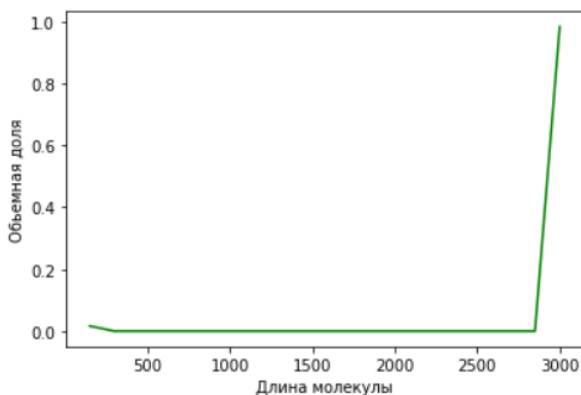


Рис. 6. ММР ансамбля после образования вторичных связей

Далее было произведено моделирование образования вторичных связей, вероятность образования связи из каждой потенциальной пары была задана как 98%. Как и следует ожидать из практики, ансамбль теперь представляет собой почти целую макромолекулу, за исключением незначительной доли непрореагировавших низкомолекулярных цепочек.

4. Моделирование процесса радиолита

Дальнейшим этапом является моделирование расщепления связей первого и второго типа под воздействием ионизирующего излучения. В качестве первого приближения взаимодействие заряженных частиц с ансамблем можно представить как одновременное прохождения

нескольких траекторий заряженных частиц сквозь молекулярный ансамбль. При этом стохастически и с учетом расстояния между частицей и отдельными мономерами моделируются разрывы связей первого или второго рода. Так как величины энергетических показателей межмолекулярных связей гораздо меньше, нежели чем показатели связей между мономерами, распределения вероятности разрыва имеют разный вид. В качестве примера был взят тот же ансамбль из пункта выше, и проведено моделирование его разрушения, при использовании 1000 траекторий заряженных частиц. Распределение вероятности разрушения связей базировалось на экспоненциальном распределении. ММР ансамбля после воздействия представлено на рис.7. Характерно, что ММР оказалось сдвинуто в сторону низкомолекулярных соединений.

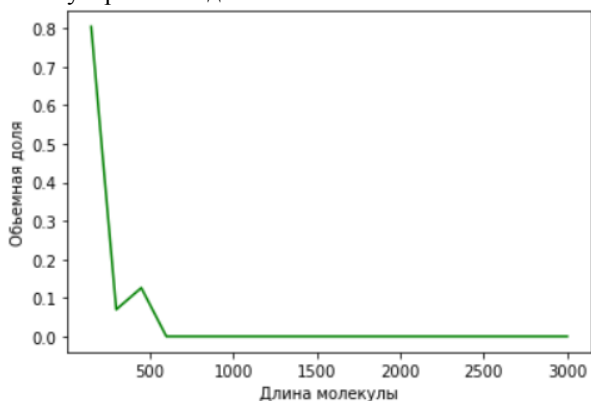


Рис. 7. ММР ансамбля после моделирования процесса радиолита

Заклучение

На основе данных алгоритмов и разработанного программного обеспечения на языке Python планируется создать программный комплекс, позволяющий проводить имитационное моделирование радиолита различных полимеров, обладающих большим многообразием конфигураций и конформаций, а также соотносить теоретические и экспериментальные данные. В комплексе планируется межмолекулярное взаимодействия полимерных цепей с учетом возможных вероятностных характеристик, что позволит не только создавать полимерные материалы с определенными свойствами, но и утилизировать/перерабатывать уже готовые изделия, что может иметь, в том числе, и значительный экологический эффект.

Благодарность

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00158.

Список литературы

2. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Малыгин А.В., Рахматуллин А.И. Производство синтетических каучуков в Российской Федерации и за последние десять лет. Краткие итоги / В.И. Аксенов, В.Л. Золотарев, А.В. Малыгин, А.И. Рахматуллин // Производство и использование эластомеров. – 2015. – №1. – С.10–17.

3. Tikhomirov S. G., Polevoy P. S., Semenov M. E. and Karmanov A. V. Modeling of the destruction process of butyl rubber / Radiation physics and chemistry – 2019 – Vol. 158 – p. 205-208.

4. Тихомиров С.Г., Семенов М.Е., Хаустов И.А., Битюков В.К., Хвостов А.А., Карманова О.В., Попов А.П. Контроль и прогнозирование параметров качества полимеров в процессе их деструкции в растворе / Теоретические основы химической технологии – 2018 – Т. 52 – № 4 – С. 466-472.