

Οι Στοχαστικές Προσομοιώσεις Monte Carlo ως Εργαλεία Αποτελεσματικής Πρόβλεψης των Ιδιοτήτων των Πολυμερών

Δ. Μεϊμάρογλου, Κ. Κυπαρισσίδης

*Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο και
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Τ.Θ. 472, Τ.Κ.54124 Θεσσαλονίκη*

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται η στοχαστική μέθοδος Monte Carlo (MC) ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την δυναμική προσομοίωση διεργασιών πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Η μέθοδος εφαρμόζεται με σκοπό την πρόβλεψη μιας σειράς μοριακών και τοπολογικών ιδιοτήτων πολυμερών, σε χαρακτηριστικά συστήματα ομοπολυμερισμού και συμπολυμερισμού, και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων επαληθεύονται μέσω απευθείας σύγκρισης με μια σειρά πειραματικών μετρήσεων. Από τα αποτελέσματα της μελέτης γίνεται φανερό πως η μέθοδος MC παρέχει τη δυνατότητα ακριβούς πρόβλεψης της δυναμικής εξέλιξης των ιδιοτήτων πολυμερών, που παράγονται σε αντιδραστήρες πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, κάτω από μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας.

Stochastic Monte Carlo Simulations as Tools for the Accurate Prediction of the Properties of Polymers

D. Meimaroglou, C. Kiparissides

*Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki and
Chemical Process Engineering Research Institute, P.O. Box 472, 54124, Thessaloniki*

Abstract

In the present study, the stochastic Monte Carlo (MC) method is presented as an efficient tool for the dynamic simulation of free-radical polymerization processes. The method is implemented for the prediction of a series of molecular and topological polymer properties, on a number of characteristic homopolymerization and copolymerization processes, and the results are validated through a direct comparison with available experimental data. The simulation results clearly indicate that the MC method is capable of accurately predicting the dynamic evolution of the properties of polymers, produced in free-radical polymerization reactors, under a wide variation of process conditions.

1. Εισαγωγή

Η αποσαφήνιση της δημιουργίας σύνθετων μοριακών δομών σε συστήματα διακλαδισμένων πολυμερών αποτελεί αντικείμενο μεγάλου αριθμού θεωρητικών και πειραματικών μελετών. Είναι γνωστό ότι οι κατανεμημένες μοριακές ιδιότητες των πολυμερών (κατανομή μοριακού βάρους, KMB, κατανομή διακλαδώσεων μεγάλου μήκους, KΔΜΜ, κατανομή σύστασης συμπολυμερούς, ΚΣΣ, κτλ.) έχουν άμεση επίδραση στις ιδιότητες (φυσικές, χημικές, μηχανικές, ρεολογικές, κτλ.) του τελικού προϊόντος. Για το λόγο αυτό, η ακριβής πρόβλεψη και ο αποτελεσματικός έλεγχος των ιδιοτήτων αυτών αποτελούν προβλήματα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής πολυμερικών προϊόντων.

Η επίλυση πληθυσμιακών ισοζυγίων, (Kiparissides, 2006) αποτελεί μια ιδιαίτερα διαδεδομένη τακτική στον υπολογισμό των κατανεμημένων μοριακών ιδιοτήτων των πολυμερών. Η χρονική μεταβολή των πληθυσμών των «ζωντανών» και των «νεκρών» μοριακών αλυσίδων εκφράζεται από ένα σύστημα δυναμικών πληθυσμιακών ισοζυγίων τα οποία καταστρώνονται βάσει του κινητικού μηχανισμού που διέπει τη διεργασία. Το μειονέκτημα της παραπάνω προσέγγισης είναι ότι ο αριθμός των μοριακών ισοζυγίων που προκύπτουν για κάθε πληθυσμό είναι συνήθως της τάξης μερικών εκατοντάδων ή και χιλιάδων εξισώσεων, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του πολυμερικού συστήματος. Για την επίλυση του πολύ-διάστατου, μη-γραμμικού συστήματος εξισώσεων που προκύπτει, έχει προταθεί στη βιβλιογραφία ένα πλήθος αριθμητικών μεθόδων (μέθοδοι πολυωνυμικής επέκτασης (Tobita and Ito, 1993), γενικευμένη ορθογώνια συντοπολογία (Nele et al., 1999), μέθοδος των ροπών (Baltas et al., 1996), μέθοδοι διακριτοποιημένου πλέγματος (Krallis and Kiparissides, 2007), κ.α.). Οι αριθμητικές μέθοδοι αυτές συχνά παρουσιάζουν υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας με αποτέλεσμα να απαιτούν ιδιαίτερες δεξιότητες κατά την υπολογιστική εφαρμογή τους.

Εναλλακτική προσέγγιση σε σχέση με τις προαναφερθείσες μεθόδους αριθμητικής επίλυσης του συστήματος πληθυσμιακών ισοζυγίων αποτελεί η χρησιμοποίηση στοχαστικών εργαλείων MC. Με το γενικό όρο «Monte Carlo», περιγράφεται οποιαδήποτε τεχνική ή μέθοδος που χρησιμοποιεί μια αλληλουχία τυχαίων (ή ψεύδο-τυχαίων) αριθμών με σκοπό την επίλυση ενός μαθηματικού μοντέλου (Rubinstein, 1981). Μια γενική στοχαστική προσέγγιση της μαθηματικής προσομοίωσης αντιδρώντων συστημάτων προτάθηκε αρχικά από τον Gillespie (1977), ο οποίος ανέπτυξε έναν «αλγόριθμο στοχαστικής προσομοίωσης» σε πλήρη σύζευξη με την κινητική των χημικών συστημάτων. Βασίζόμενοι στην προσέγγιση αυτή, ο He και οι συνεργάτες του (He et al., 1997) ανέπτυξαν έναν αλγόριθμο MC για την προσομοίωση συστημάτων πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, αλλά η μελέτη τους περιορίστηκε σε γραμμικά συστήμα-

τα. Ακολουθώντας μια διαφορετική προσέγγιση ο Tobita και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μια σειρά εργασιών (Tobita, 1993, κ.α.), όπου έγινε χρήση γνωστών στατιστικών κατανομών για την περιγραφή του πληθυσμού των «ζωντανών» πολυμερικών αλυσίδων. Στις παραπάνω μελέτες τα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία του πολυμερισμού θεωρήθηκαν αμελητέα. Σημαντική είναι, επίσης, η δουλειά που έχει γίνει από μεγάλο αριθμό ερευνητικών ομάδων (Costeux et. al., 2002; Anantawaraskul et. al., 2003; κ.α.), επάνω στην στατιστική μελέτη τυχαία-παραγόμενων πληθυσμών συμπολυμερών, με σκοπό την πρόβλεψη της σύστασής τους.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένας αλγόριθμος MC ο οποίος αναπτύχθηκε με σκοπό τον υπολογισμό των κατανεμημένων μοριακών και τοπολογικών ιδιοτήτων πολυμερών, βάσει ενός αναλυτικού και πλήρους κινητικού μηχανισμού. Τα διάφορα φαινόμενα διάχυσης, τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (γνωστά ως gel effect, glass effect), συμπεριλαμβάνονται στο μαθηματικό μοντέλο.

2. Κινητικός μηχανισμός

2.1. Αντιδράσεις ομοπολυμερισμού

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος γενικός κινητικός μηχανισμός για την περιγραφή της δημιουργίας γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών.

Αντίδραση Διάσπασης Εκκινητή:



Αντίδραση Χημικής Εκκίνησης:



Αντίδραση Διάδοσης:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Μονομέρες:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Πολυμερές:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Διαλύτη:



Αντίδραση Ακραίου Τελικού Δεσμού:



Αντίδραση Τερματισμού με Συνδυασμό:



Αντίδραση Τερματισμού με Διαφοροποίηση:



Τα σύμβολα I , PR^* , S και M δηλώνουν τις συγκεντρώσεις του εκκινητή, των ελευθέρων ριζών, του διαλύτη (ή μέσου μεταφοράς) και του μονομερούς, αντίστοιχα. Τα σύμβολα $P_{b,n}$ και $D_{b,n}$ αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις των «ζωντανών» και «νεκρών» πολυμερικών αλυσίδων, αντίστοιχα, οι οποίες έχουν συνολικό βαθμό πολυμερισμού 'n' και συνολικό αριθμό διακλαδώσεων 'b'. Με βάση τον παραπάνω κινητικό μηχανισμό, διατυπώνονται οι ακόλουθες εξισώσεις δυναμικών πληθυσμιακών ισοζυγίων για την περιγραφή της μεταβολής των συγκεντρώσεων των «ζωντανών», $P_{b,n}(t)$, και των «νεκρών», $D_{b,n}(t)$, πολυμερικών αλυσίδων, μέσα σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας (Kiparissides, 2006):

$$\frac{1}{V} \frac{\partial [VP_{b,n}(t)]}{\partial t} = r_{b,n}^P(t) ; \quad b = 0, 1, \dots, N_b ; \quad n = 1, 2, \dots, N_n \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{V} \frac{\partial [VD_{b,n}(t)]}{\partial t} = r_{b,n}^D(t) ; \quad b = 0, 1, \dots, N_b ; \quad n = 1, 2, \dots, N_n \quad (2.11)$$

όπου οι όροι: $r_{b,n}^P(t)$ και $r_{b,n}^D(t)$ περιγράφουν τους αντίστοιχους ρυθμούς παραγωγής των «ζωντανών» και των «νεκρών» πολυμερικών αλυσίδων. Οι αναλυτικές σχέσεις υπολογισμού τους δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

Ρυθμός παραγωγής «ζωντανών» πολυμερικών αλυσίδων με μήκος 'n' και 'b' διακλαδώσεις μεγάλου μήκους.

$$\begin{aligned}
 r_{b,n}^P(t) = & \left\{ k_I [PR^\bullet] [M] + (k_{fm} [M] + k_{fs} [S]) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) \right\} \delta(n-1) \delta(b) \\
 & + k_p [M] [P_{b,n-1}(t) - P_{b,n}(t)] - (k_{fm} [M] + k_{fs} [S]) P_{b,n}(t) \\
 & + k_{fp} n D_{b-1,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) - k_{fp} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=2}^{N_n} x D_{z,x}(t) \\
 & - k_{tc} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) - k_{td} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) \\
 & - k_{db} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=2}^{N_n} D_{z,x}(t) + k_{db} \sum_{z=0}^{b-1} \sum_{x=1}^{n-1} P_{z,n-x}(t) D_{b-z-1,x}(t) \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

Ρυθμός παραγωγής «νεκρών» πολυμερικών αλυσίδων με μήκος 'n' και 'b' διακλαδώσεις μεγάλου μήκους.

$$\begin{aligned}
 r_{b,n}^D(t) = & (k_{fm} [M] + k_{fs} [S]) P_{b,n}(t) + k_{fp} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=2}^{N_n} x D_{z,x}(t) \\
 & - k_{fp} n D_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) - k_{db} D_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) \\
 & + k_{td} P_{b,n}(t) \sum_{z=0}^{N_b} \sum_{x=1}^{N_n} P_{z,x}(t) + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{z=0}^b \sum_{x=1}^{n-1} P_{z,x}(t) P_{b-z,n-x}(t) \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

όπου, $\delta(n)$ είναι η συνάρτηση 'δέλτα' του Kronecker ($\delta(n)=1$ για $n=0$ και $\delta(n)=0$ για $n \neq 0$) ενώ οι όροι N_b και N_n συμβολίζουν το μέγιστο αριθμό διακλαδώσεων μεγάλου μήκους και το μέγιστο μήκος αλυσίδας των πολυμερών, αντίστοιχα.

2.1. Αντιδράσεις συμπολυμερισμού

Ο σχηματισμός συμπολυμερών μελετήθηκε με βάση τον ακόλουθο πλήρη κινητικό μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

Αντίδραση Διάσπασης Εκκινητή:



Αντίδραση Χημικής Εκκίνησης:



Αντίδραση Διάδοσης:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Μονομερές:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Πολυμερές:



Αντίδραση Μεταφοράς στο Διαλύτη:



Αντίδραση Ακραίου Τελικού Δεσμού:



Αντίδραση Τερματισμού με Συνδυασμό:



Αντίδραση Τερματισμού με Διαφοροποίηση:



Οι δείκτες 'n' και 'm' υποδηλώνουν τον αριθμό των δομικών μονάδων των μονομερών M_1 και M_2 , αντίστοιχα, ενώ ο εκθέτης 'i' εκφράζει το είδος (i=1,2 για M_1 ή M_2 , αντίστοιχα) της τελικής δομικής μονάδας των «ζωντανών» πολυμερικών αλυσίδων. Οι εξισώσεις πληθυσμιακού ισοζυγίου που διατυπώθηκαν νωρίτερα ((2,12) και

(2.13)), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τη μεταβολή των συγκεκριμένων των «ζωντανών», $P_{n,m}^i(t)$, και των «νεκρών», $D_{n,m}(t)$, πολυμερικών αλυσίδων, σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί παραγωγής των πολυμερικών αλυσίδων υπολογίζονται με βάση τις ακόλουθες σχέσεις:

Ρυθμός παραγωγής «ζωντανών» πολυμερικών αλυσίδων με τελικό μονομερές τύπου 'i'

$$\begin{aligned}
 r_{P_{n,m}^i}(t) = & \left\{ k_{li} [PR^\bullet] [M_i] + \sum_{j=1}^2 k_{fmji} [M_i] \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^j(t) + k_{fsi} [S] \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^i(t) \right\} \\
 & \delta(n+1-2, m+1-i) + \sum_{j=1}^2 k_{pji} [M_i] P_{n+i-2, m+1-i}^j(t) - \sum_{j=1}^2 k_{pij} [M_j] P_{n,m}^i(t) \\
 & \sum_{j=1}^2 k_{fpji} n^{2-i} m^{i-1} D_{n,m}(t) \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^j(t) - \sum_{j=1}^2 k_{dbij} P_{n,m}^i(t) \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} D_{r,q}(t) + \\
 & - A_i P_{n,m}^i(t) + \sum_{j=1}^2 k_{dbji} \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^m D_{r,q}(t) P_{n-r, m-q}^j(t) \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

Ρυθμός παραγωγής «νεκρών» πολυμερικών αλυσίδων.

$$\begin{aligned}
 r_{D_{n,m}}(t) = & \sum_{i=1}^2 \left(A_i - \sum_{j=1}^2 k_{tcij} \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^j(t) \right) P_{n,m}^i(t) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{fpji} n^{2-j} m^{j-1} D_{n,m}(t) \\
 & \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^i(t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tcij} \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{q=1}^{m-1} P_{r,q}^i(t) P_{n-r, m-q}^j(t) - \\
 & - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{dbij} D_{n,m} \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^i(t) \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

όπου η συνάρτηση 'δέλτα' του Kronecker υπολογίζεται ως $\delta(n, m) = \delta(n)\delta(m)$ και ο όρος A_i υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A_i = \sum_{j=1}^2 \left(k_{fmij} [M_j] + (k_{teij} + k_{tdij}) \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} P_{r,q}^j(t) \right) + k_{fsi} [S] + \sum_{j=1}^2 k_{fpj} \sum_{r=0}^{N_n} \sum_{q=0}^{N_m} r^{2-j} q^{j-1} D_{r,q} \quad (2.25)$$

Τέλος, τα σύμβολα N_n και N_m αντιπροσωπεύουν τον μέγιστο αριθμό δομικών μονάδων M_1 και M_2 μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, αντίστοιχα.

3. Η μέθοδος Monte Carlo

Θεωρώντας ότι η κινητική ενός ομογενούς συστήματος πολυμερισμού ελευθέρων ριζών μπορεί να περιγραφεί ως μια στοχαστική, διακριτή διεργασία, είναι δυνατή η ανάπτυξη ενός αλγορίθμου MC για την δυναμική προσομοίωση του, στα πλαίσια των βασικών αρχών που πρότεινε ο Gillespie (1977).

Έστω ένα ομογενές μίγμα, όγκου V , το οποίο αποτελείται από N_s διαφορετικά είδη μορίων, S_i , ($i = 1, 2, \dots, N_s$). Έστω, ακόμη, X_i ο αριθμός των μορίων είδους 'i', και N_R ο συνολικός αριθμός των διακριτών χημικών αντιδράσεων μέσω των οποίων μπορούν να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους τα διάφορα μόρια. Ο ρυθμός, R_j , της 'j' χημικής αντίδρασης, του κινητικού μηχανισμού που διέπει την διεργασία, υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$R_j = k_j X^c \quad ; \quad j=1, 2, \dots, N_R \quad (3.1)$$

όπου, ο όρος k_j εκφράζει την κινητική σταθερά της 'j' αντίδρασης, ενώ με τον όρο X^c ορίζεται ο συνολικός αριθμός των πιθανών συνδυασμών που μπορεί να σχηματίσουν τα μόρια των αντιδρώντων της συγκεκριμένης αντίδρασης, 'j'. Έτσι, για μια διμοριακή αντίδραση του τύπου: $S_1 + S_m \xrightarrow{k_{lm}} S_n$, ο αντίστοιχος ρυθμός θα δίνεται από τη σχέση: $R_j = k_{lm} X_1 X_m$. Ο υπολογισμός του χρονικού βήματος ανάμεσα σε δύο διαδοχικές αντιδράσεις γίνεται με βάση το άθροισμα των αντίστοιχων ρυθμών του συνόλου των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία:

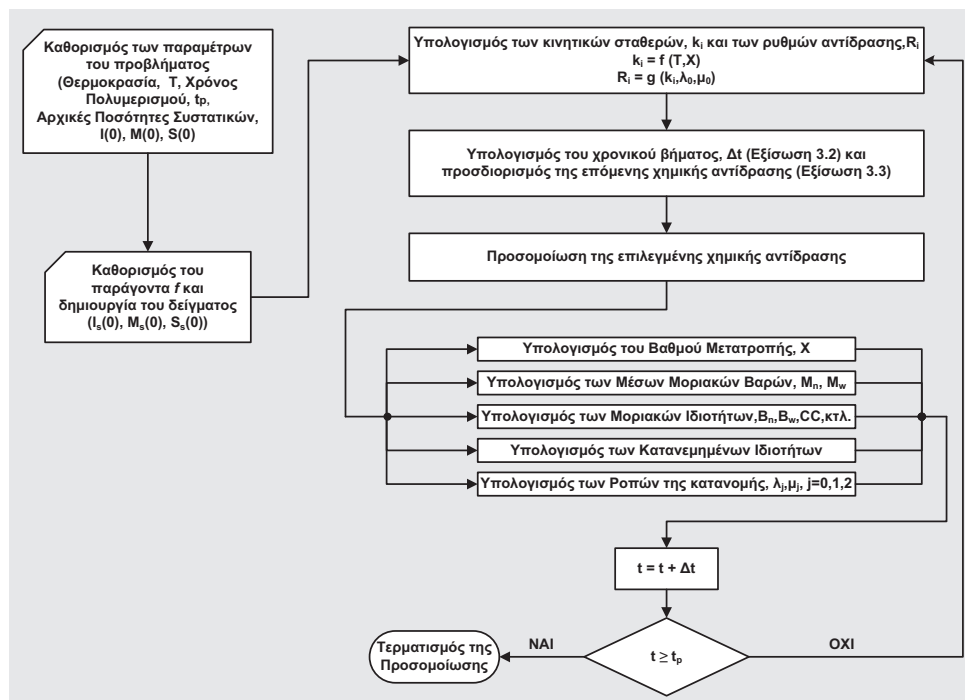
$$\Delta t = \left(\sum_{j=1}^{N_R} R_j \right)^{-1} \ln(m_i^{-1}) \quad (3.2)$$

όπου, m_i είναι ένας τυχαία παραγόμενος αριθμός που ανήκει σε μια ομοιόμορφη (uni-

form) κατανομή στο διάστημα [0, 1]. Τέλος, η επιλογή της αντίδρασης που πρόκειται να λάβει χώρα στο χρονικό διάστημα $[(t+\Delta t)-(t+\Delta t+dt)]$, γίνεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\sum_{i=1}^{j-1} P_i < m_k \leq \sum_{i=1}^j P_i \quad ; \quad P_i = R_i / \sum_{z=1}^{N_R} R_z \quad (3.3)$$

Η διαδικασία που ακολουθείται κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου είναι ιδιαίτερα απλή (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχηματική περιγραφή του αλγορίθμου MC.

Μετά από την πάροδο κάθε χρονικού βήματος, Δt , λαμβάνει χώρα τυχαία επιλογή πολυμερικών αλυσίδων («ζωντανών» ή «νεκρών») οι οποίες, στη συνέχεια, αντιδρούν είτε μεταξύ τους, είτε με μόρια μονομερούς ή διαλύτη, προσομοιώνοντας έτσι την εκάστοτε επιλεγμένη χημική αντίδραση. Κάθε χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά το απειροστό χρονικό διάστημα, dt . Ο υπολογισμός του βαθμού μετατροπής γίνεται παράλληλα, μέσω της κατανάλωσης των μορίων του μονομερούς, ενώ σε τακτά διαστήματα, υπολογίζονται οι διάφορες επιθυμητές ιδιότητες (π.χ. μέσα μορια-

κά βάρη, M_n , M_w , μέσοι βαθμοί διακλάδωσης, B_n , B_w , μέση σύσταση συμπολυμερούς, CC, κατανομές μοριακού βάρους, KMB, KMB- $\Delta\Delta M$, KMB- $M\Sigma\Sigma$, κτλ.) του πολυμερικού δείγματος (Meimaroglou et. al., 2007, Krallis et. al., 2008).

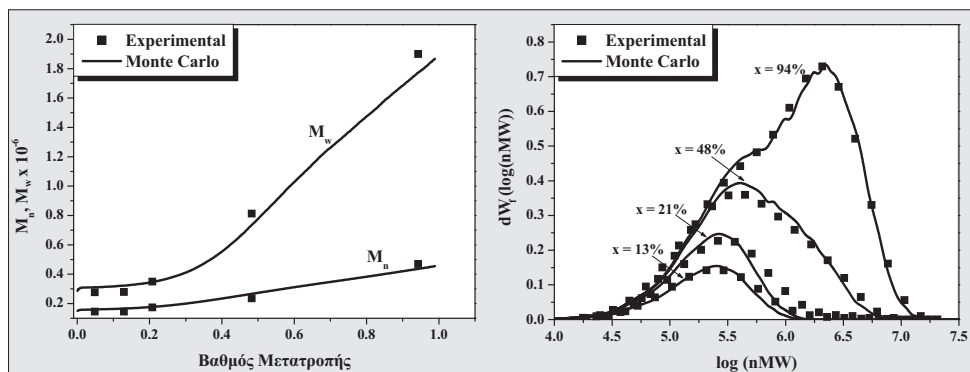
4. Αποτελέσματα των προσομοιώσεων

Τρία διαφορετικά συστήματα πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (το σύστημα πολυμερισμού μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, MMA, το σύστημα πολυμερισμού οξικού βινυλεστέρα, VAc, και το σύστημα συμπολυμερισμού στυρενίου–μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, StMMA) επιλέχθηκαν ως χαρακτηριστικά παραδείγματα ομοπολυμερισμού γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών και συμπολυμερισμού γραμμικών πολυμερών, αντίστοιχα. Αριθμητικές προσομοιώσεις έλαβαν χώρα για τα παραπάνω συστήματα, κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασία, αρχικές συγκεντρώσεις εκκινητή, μονομερούς, διαλύτη, κτλ.) και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων επαληθεύτηκε μέσω απευθείας συγκριτικής μελέτης με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Περαιτέρω αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις συγκρίθηκαν με αποτελέσματα που προέκυψαν από την επίλυση των πληθυσμιακών ισοζυγίων ((2.10), (2.11)) με εφαρμογή της αριθμητικής μεθόδου Fixed Pivot (Kumar and Ramkrishna, 1996), η οποία έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα ακριβής σε προηγούμενη εφαρμογή της σε συστήματα πολυμερισμού (Krallis and Kiparissides, 2007).

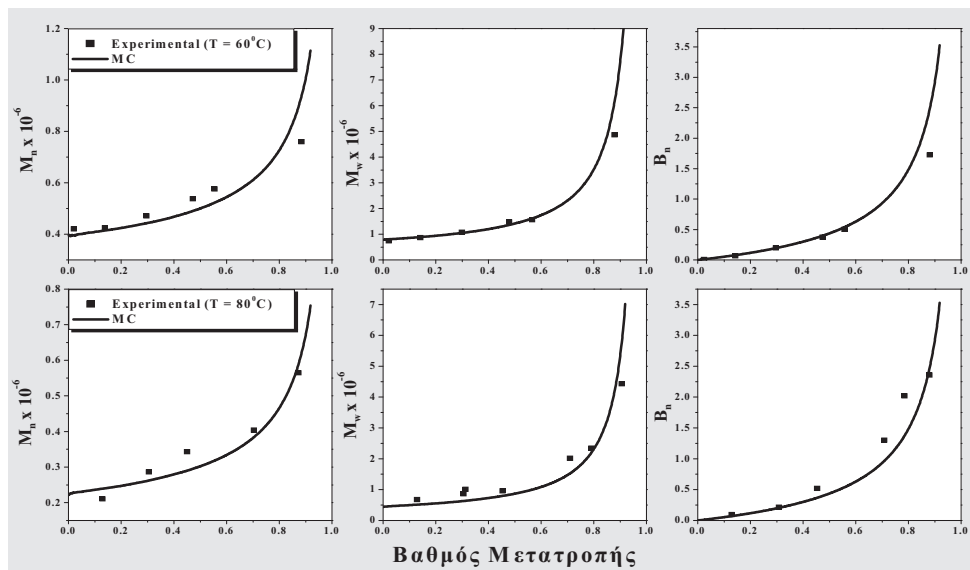
Κατά τη διεργασία του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, η σταθερά τερματισμού σταδιακά μειώνεται ως αποτέλεσμα της αύξησης του ιξώδους του συστήματος (φαινόμενο πήκτωσης, gel-effect). Ανάλογο είναι και το φαινόμενο που παρατηρείται με τη σταθερά διάδοσης (φαινόμενο υάλωσης, glass-effect) σε ιδιαίτερα υψηλούς βαθμούς μετατροπής. Η επίδραση των παραπάνω φαινομένων διάχυσης, λαμβάνεται υπόψη στα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, για το σύστημα του MMA, χρησιμοποιήθηκε η θεώρηση του Chiu (Chiu et al., 1983) ενώ για τα συστήματα του VAc και του StMMA χρησιμοποιήθηκε η θεώρηση των Κεραμόπουλου και Κυπαρισσίδη (Keramopoulos and Kiparissides, 1992).

4.1. Πρόβλεψη των μοριακών ιδιοτήτων

Στα Σχήματα 2α και 2β, παρουσιάζονται τα κατά αριθμό και κατά βάρος μέσα μοριακά βάρη (M_n , M_w) καθώς και η κατανομή μοριακού βάρους (KMB), για τέσσερις διαφορετικές τιμές του βαθμού μετατροπής του PMMA, όπως αυτά υπολογίζονται από τη μέθοδο MC, σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα (Meimaroglou et al., 2007). Παρατηρείται άριστη συμφωνία ανάμεσα στις προβλέψεις της μεθόδου και στα πειραματικά δεδομένα, τόσο για τα μέσα μοριακά βάρη, όσο και για τις KMB, καθ' όλη τη διάρκεια διεργασίας.



Σχήμα 2: Σύγκριση των προβλέψεων της μεθόδου MC με πειραματικά δεδομένα, για το PMMA ($T = 70^\circ\text{C}$, $I_0 = 0.016 \text{ kmol m}^{-3}$ AIBN). α) Μέσο κατά αριθμό, M_n , και κατά βάρος, M_w , μοριακό βάρος. β) Κατανομή μοριακού βάρους, KMB.

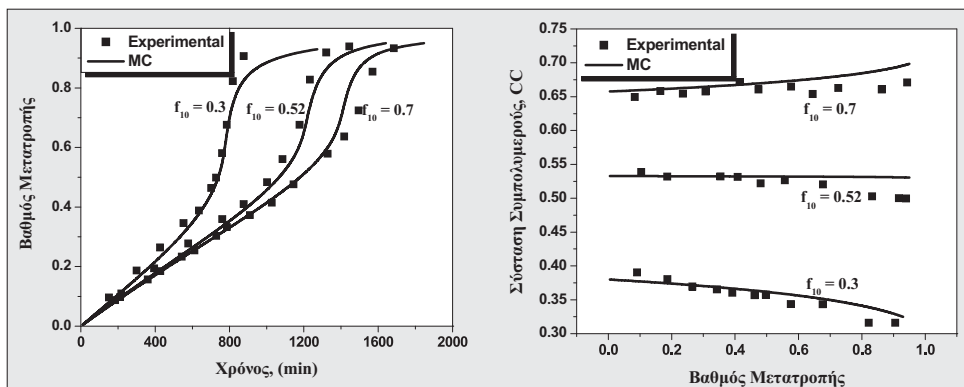


Σχήμα 3: Σύγκριση των προβλέψεων της μεθόδου MC με πειραματικά δεδομένα, για το PVAc ($T = 60^\circ\text{C}$, $I_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-3}$ AIBN, $T = 80^\circ\text{C}$, $I_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ kmol m}^{-3}$ AIBN). α) Μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, M_n . β) Μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, M_w . γ) Μέσος κατά αριθμό βαθμός διακλάδωσης, B_n .

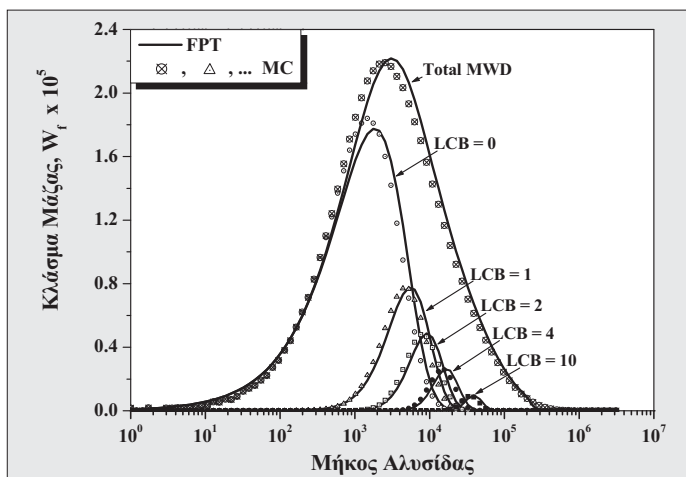
Οι προβλέψεις της μεθόδου MC για τα μέσα μοριακά βάρη (M_n , M_w) καθώς και για το μέσο κατά αριθμό βαθμό διακλάδωσης (B_n) του PVAc, για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης (60°C και 80°C), συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα (Thomas, 1998) στα Σχήματα 3α–3γ. Είναι φανερό, ότι η μέθοδος παρουσιάζει πολύ

μεγάλη ακρίβεια στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης.

Στα Σχήματα 4α και 4β, παρουσιάζονται ο βαθμός μετατροπής και η μέση σύσταση συμπολυμερούς (CC) του PStMMA, όπως αυτά προβλέπονται από τη μέθοδο MC για τρεις διαφορετικές αρχικές συστάσεις μονομερούς St στο μίγμα, σε σύγκριση με πειραματικές μετρήσεις (O'Driscoll, and Huang, 1989). Οι προβλέψεις της μεθόδου είναι εξίσου ακριβείς, ανεξαρτήτου αρχικής σύστασης του μίγματος.



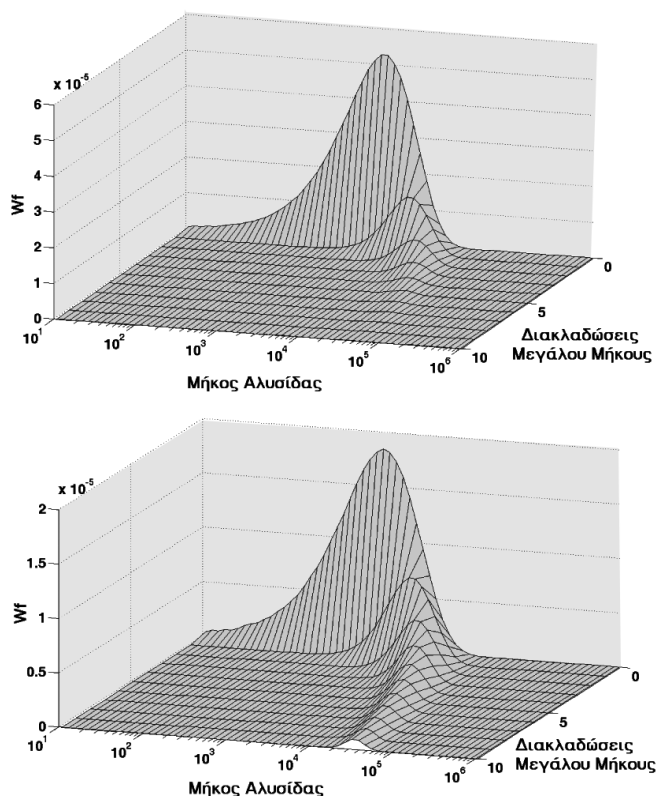
Σχήμα 4: Σύγκριση των προβλέψεων της μεθόδου MC με πειραματικά δεδομένα, για το PStMMA ($T=60^{\circ}\text{C}$, $[I_0] = 0.01 \text{ M AIBME}$), για τρεις διαφορετικές τιμές της σύστασης St στο αρχικό δείγμα των μονομερών, f_{10} . α) Βαθμός μετατροπής. β) Μέση σύσταση συμπολυμερούς, ως προς το μονομερές St, CC.



Σχήμα 5: Πρόβλεψη της KMB του PVAc με τις μεθόδους MC και FPT, για διάφορες τιμές αριθμού διακλαδώσεων μεγάλου μήκους ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 0.0016 \text{ kmol m}^{-3} \text{ AIBN}$)

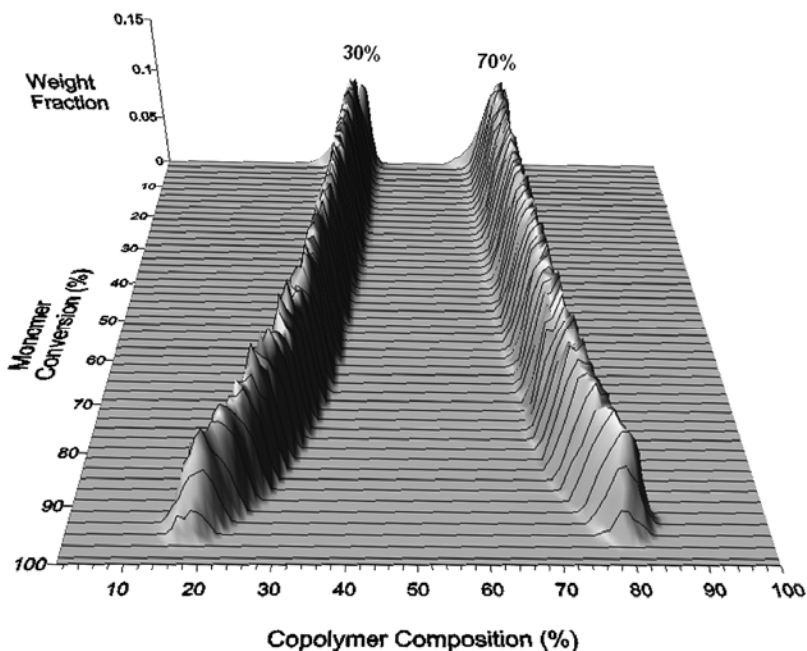
Η εφαρμογή της μεθόδου MC επιτρέπει τον υπολογισμό της KMB των αλυσίδων που περιέχουν συγκεκριμένο αριθμό διακλαδώσεων μεγάλου μήκους (ΔΜΜ) διακλαδισμένων πολυμερών. Οι προβλέψεις αυτές, όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο MC για το PVAc, συγκρίνονται με αντίστοιχες προβλέψεις της μεθόδου FP στο Σχήμα 5. Η σύγκριση αυτή, επιβεβαιώνει την ακρίβεια των προβλέψεων της μεθόδου MC, η οποία διατηρείται ακόμα και σε κατανομές που αφορούν αλυσίδες με μεγάλο αριθμό ΔΜΜ και αντιστοιχούν σε πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής KMB.

Στα Σχήματα 6α και 6β, παρουσιάζεται η δι-μεταβλητή κατανομή μοριακού βάρους – διακλαδώσεων μεγάλου μήκους, KMB-ΔΜΜ, όπως υπολογίζεται από τη μέθοδο MC για το PVAc, για δύο διαφορετικές τιμές του βαθμού μετατροπής. Είναι ευδιάκριτη η αναμενόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των αλυσίδων με ΔΜΜ που παρουσιάζεται προς το τέλος του πολυμερισμού, σε υψηλούς βαθμούς μετατροπής.



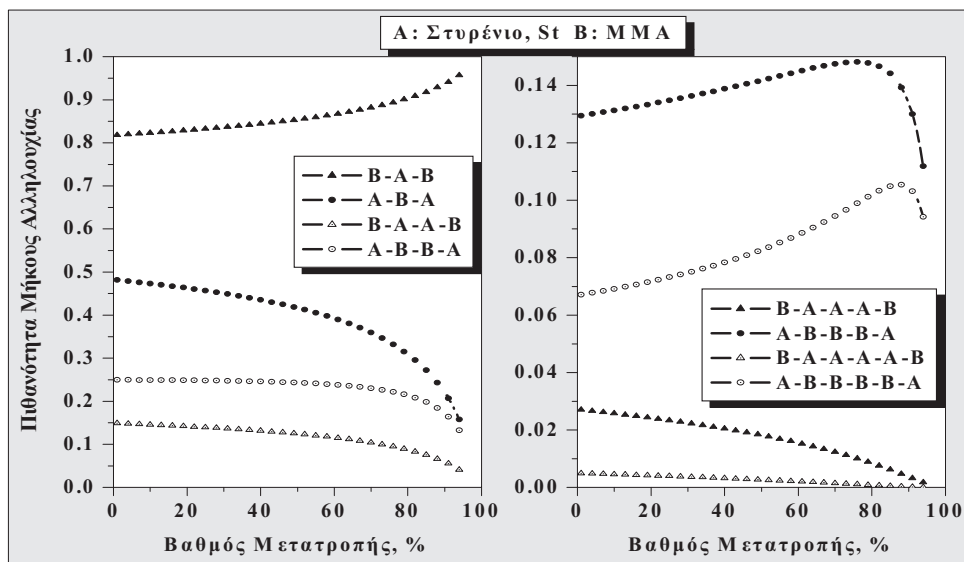
Σχήμα 6: Πρόβλεψη της δι-μεταβλητής KMB-ΔΜΜ του PVAc με τη μέθοδο MC ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $l_0 = 0.0016 \text{ kmol m}^3$ AIBN). α) Βαθμός μετατροπής, $x = 50\%$. β) Βαθμός μετατροπής, $x = 90\%$.

Στο Σχήμα 7, παρουσιάζεται η δυναμική εξέλιξη της στιγμιαίας κατανομής σύστασης συμπολυμερούς (ΚΣΣ), όπως υπολογίζεται από την μέθοδο MC για το PStMMA και για δύο διαφορετικές τιμές της αρχικής σύστασης St στο μίγμα. Παρατηρείται ότι οι στιγμιαίες κατανομές κινούνται προς τις ακραίες τιμές του εύρους τιμών της σύστασης συμπολυμερούς (0-1), σε αντιστοιχία με τις αντίστοιχες μέσες τιμές της σύστασης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4β.



Σχήμα 7: Δυναμική εξέλιξη της στιγμιαίας ΚΣΣ, όπως υπολογίζεται από την μέθοδο MC, για το PStMMA ($T=60^{\circ}\text{C}$, $[I_0] = 0.01 \text{ M AIBME}$, $f_{10}=0.3$, $f_{10}=0.7$).

Μοναδικό χαρακτηριστικό της στοχαστικής μεθόδου MC είναι ότι παρέχει την δυνατότητα υπολογισμού της κατανομής μήκους αλληλουχίας (ΚΜΑ) ενός συγκεκριμένου μονομερούς μέσα στην πολυμερική αλυσίδα ενός συμπολυμερούς. Η κατανομή αυτή εκφράζει την πιθανότητα εμφάνισης συγκεκριμένων μορφών, και κατά συνέπεια και το ποσοστό (κ. mole) των μορφών αυτών, μέσα στην πολυμερική αλυσίδα και παρέχει μοναδικές πληροφορίες που σχετίζονται αφενός με την αρχική σύσταση του μίγματος των μονομερών και αφετέρου με το λόγο δραστηρότητας των δύο μονομερών αλλά και τις σχετικές σταθερές διάδοσής τους. Η ΚΜΑ του PStMMA, για τις οκτώ πιο πιθανές μορφές-αλληλουχίες μονομερών, παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.



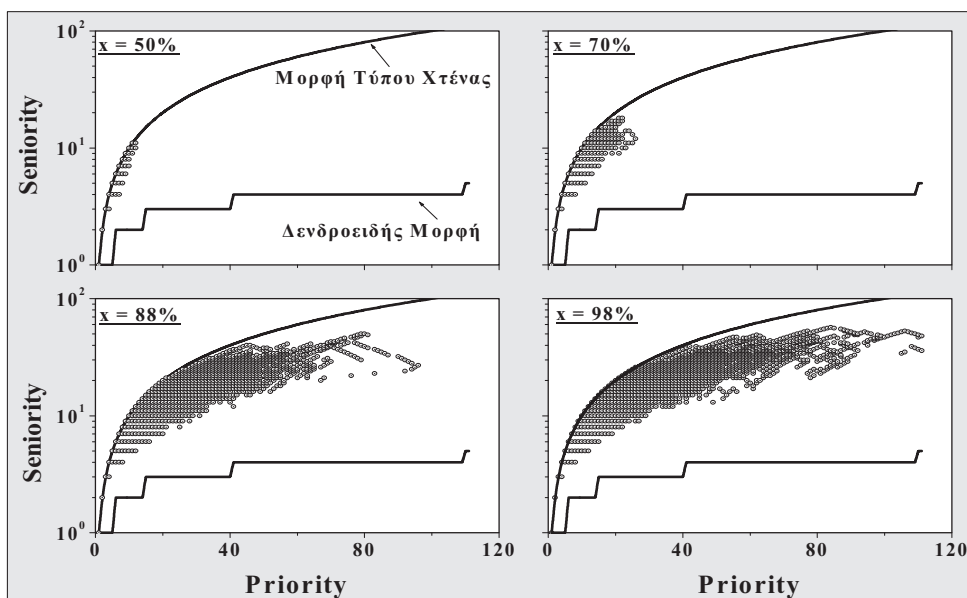
Σχήμα 8: Δυναμική εξέλιξη της KMA, όπως υπολογίζεται από τη μέθοδο MC, για το PStMMA ($T=60^{\circ}\text{C}$, $[I_0] = 0.01 \text{ M AIBME}$).

4.2. Πρόβλεψη των τοπολογικών ιδιοτήτων

Ένα ακόμη μοναδικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα πρόβλεψης των τοπολογικών δομών των πολυμερικών αλυσίδων. Η πρόβλεψη αυτή μπορεί να γίνει είτε μέσω τυχαίας συνένωσης ευθύγραμμων πολυμερικών τμημάτων (segments) μιας πολυμερικής αλυσίδας, είτε μέσω απευθείας κατασκευής των πολυμερικών αλυσίδων με προσθήκη μονομερούς επάνω στις αναπτυσσόμενες αλυσίδες. Η πρώτη προσέγγιση ακολουθείται από έναν αριθμό ερευνητών (Iedema and Hoefsloot, 2001, κ.α.) καθότι πλεονεκτεί σε υπολογιστικό χρόνο έναντι της δεύτερης. Ταυτόχρονα όμως, προϋποθέτει τη γνώση της κατανομής μεγέθους των πολυμερικών τμημάτων και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση θεωρητικών στατιστικών κατανομών (πιο πιθανή κατανομή, κανονική κατανομή, κτλ.). Στη παρούσα μελέτη ακολουθείται η δεύτερη προσέγγιση, η οποία προχωρά σε πλήρη σύζευξη με τον κινητικό μηχανισμό, απαλλαγμένη από την ανάγκη υιοθέτησης οποιασδήποτε μορφής παραδοχής που πιθανόν τίθεται ως προϋπόθεση για την περιγραφή των πληθυσμών του δείγματος μέσα από στατιστικές κατανομές.

Στο Σχήμα 9, παρουσιάζονται κάποια προκαταρκτικά αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου στο σύστημα πολυμερισμού του VAc και τα οποία αποτελούν μέρος δουλειάς η οποία είναι στο στάδιο της αξιολόγησης προς δημοσίευση (Meimaroglou and Kiparissides, 2008). Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η κατανομή των χαρακτηριστι-

κών προτεραιότητας (seniority-priority distribution) του PVAc, σε τέσσερα διαδοχικά στάδια του πολυμερισμού. Η κατανομή αυτή, προσφέρει μοναδικές πληροφορίες για το σχήμα των πολυμερικών αλυσίδων και κατά πόσο πλησιάζει η μορφή των αλυσίδων αυτών στις δύο ακραίες μορφές διακλαδισμένης πολυμερικής αλυσίδας (δενδροειδής (caylay tree) και τύπου χτένας (comb like)). Τα αποτελέσματα που προκύπτουν και που σχετίζονται με την ακριβή τοπολογική αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων είναι εξαιρετικής σημασίας για τον κλάδο της επιστήμης που ασχολείται με τη μορφολογία των πολυμερικών υλικών και τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες.



Σχήμα 9: Δυναμική εξέλιξη της κατανομής των χαρακτηριστικών προτεραιότητας, όπως υπολογίζεται από τη μέθοδο MC, για το PVAc με τη μέθοδο MC ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 0.0016 \text{ kmol m}^{-3}$ AIBN).

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη, εφαρμόστηκε η στοχαστική μέθοδος Monte Carlo (MC) με σκοπό τον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών που παράγονται σε ασυνεχείς αντιδραστήρες ελευθέρων ριζών. Η ακρίβεια της μεθόδου αρχικά επαληθεύτηκε μέσω απευθείας σύγκρισης των αποτελεσμάτων με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, για τρεις διαφορετικές διεργασίες πολυμερισμού. Εκτενείς προσομοιώσεις, κάτω από διάφορες συνθήκες λειτουργίας, χρησιμο-

ποιήθηκαν για την πρόβλεψη κατανεμημένων ιδιοτήτων των πολυμερών, οι οποίες συγκρίθηκαν, όπου αυτό ήταν εφικτό, με δημοσιευμένες προβλέψεις της έγκριτης μεθόδου των σταθερών χαρακτηριστικών μεγεθών (FPT). Επιπλέον, η μέθοδος MC χρησιμοποιήθηκε για την λεπτομερή πρόβλεψη τοπολογικών ιδιοτήτων των πολυμερικών αλυσίδων, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για την μελέτη των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Η απόλυτη συμφωνία των μεθόδων επιβεβαίωσε περαιτέρω την αποτελεσματικότητα των στοχαστικών προσομοιώσεων στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων των πολυμερών.

Οι προσομοιώσεις των διαφόρων συστημάτων πολυμερισμού κατέδειξαν με σαφήνεια την δυνατότητα της στοχαστικής μεθόδου MC να προβλέπει με ακρίβεια το σύνολο των μοριακών και κατανεμημένων ιδιοτήτων των πολυμερών, καθώς και την ακριβή τοπολογική αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων, που παράγονται σε ασυνεχείς αντιδραστήρες πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Διαπιστώθηκε ότι χαρακτηριστικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η απλότητα στην εφαρμογή, ακόμη και σε ιδιαίτερα πολύπλοκα συστήματα, ενώ σημαντικό μειονέκτημα αποτέλεσαν οι αυξημένες υπολογιστικές απαιτήσεις, οι οποίες, υπό ακραίες συνθήκες, μπορεί να καταστήσουν τη χρήση της μεθόδου απαγορευτική για εφαρμοσμένη πρακτική.

Βιβλιογραφία

1. Anantawaraskul, S., Soares, J.B.P. and Wood-Adams, P.M., 2003. *Chemical composition distribution of multicomponent copolymers*. *Macromol Theory Simul.* 12: 229-236.
2. Baltas, A., Achilias, D. and Kiparissides, C., 1996. *A theoretical investigation of the production of branched copolymers in continuous stirred tank reactors*. *Macromol. Theory Simul.* 5: 477-497.
3. Chiu, W.Y., Carratt, M.G. and Soong, D.S., 1983. *A computer model for the gel effect in free-radical polymerization*. *Macromolecules.* 16: 348-357
4. Costeux S., Anantawaraskul, S., Wood-Adams, P.M. and Soares, J. B. P., 2002. *Distribution of the longest ethylene sequence in ethylene/a-olefin copolymers synthesized with single-site-type catalysts*. *Macromol. Theory Simul.* 11: 326-341.
5. Gillespie, D.T., 1977. *Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions*. *J. Phys. Chem.* 81: 2340-2361.
6. He, J., Zhang, H., Chen, J., Yang, Y., 1997. *Monte Carlo simulation of kinetics and chain length distributions in living free-radical polymerization*. *Macromolecules.* 30: 8010-8018.
7. Iedema, P.D. and Hoefsloot, H.C.J, 2001. *Computing radius of gyration distributions for reactor populations of highly random-branched polymers*. *Macromol. Theory Simul.* 10: 870-880.

8. Keramopoulos, A. and Kiparissides, C., 2002. *Development of a comprehensive model for diffusion-controlled free-radical copolymerization reactions*. *Macromolecules*. 35: 4155-4166.
9. Kiparissides, C., 2006. *Challenges in particulate polymerization reactor modelling and optimization: A population balance perspective* *J. Process Control*. 16: 205-224
10. Krallis, A. and Kiparissides, C., 2007. *Prediction of the bivariate molecular weight-long chain branching distribution in high-pressure low-density polyethylene auto-claves*. *Macromol. Theory Simul.* 16: 593-609
11. Kumar, S. and Ramkrishna, D., 1996. *On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique*. *Chem. Eng. Sc.* 51: 1311-1332.
12. Meimaroglou, D., Krallis, A., Saliakas, V. and Kiparissides, C., 2007. *Prediction of the bivariate molecular weight - long chain branching distribution in highly branched polymerization systems using Monte Carlo and sectional grid methods*. *Macromolecules*. 40: 2224-2234.
13. Meimaroglou, D. and Kiparissides, C. 2008. *Dynamic stochastic simulation for the prediction of the exact topological characteristics of highly-branched polymers. To be submitted in Macromolecules*.
14. Nele, M., Sayer, C., Pinto, J.C., 1999. *Computation of molecular weight distributions by polynomial approximation with complete adaptation procedures*. *Macromol. Theory Simul.* 8: 199-213
15. O'Driscoll, K.F. and Huang, J., 1989. *The rate of copolymerization of styrene and methyl methacrylate – I. Low conversion kinetics*. *Eur Polym J.* 25: 629-.
16. Rubinstein, R.Y. (1981). *Simulation and the Monte Carlo Method*. Wiley, New York.
17. Thomas, S., 1998. *Measurement and modelling of long chain branching in chain growth polymerization*. PhD Dissertation, Mc Master University.
18. Tobita, H., 1993. *Molecular weight distribution in free radical polymerization with long-chain branching*. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 31: 1363-1371.
19. Tobita, H., Ito, K., 1993. *On the calculation of molecular weight distribution from the moments using Laguerre polynomials*. *Polym. React. Eng.* 1: 407-418.