Тетерятников Гліб Вячеславович
аспірант інженерно-хімічного факультету
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Карвацький Антон Янович
д-р. техн. наук, професор, професор кафедри хімічного,
полімерного та силікатного машинобудування
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Науковий керівник: Іваненко Олена Іванівна
д-р. техн. наук, професор, професор кафедри екології
та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПІРОЛІЗУ ПОЛІЄТИЛЕНУ

Глобальне збільшення відходів поліетилену (PE) створило значні екологічні та економічні проблеми. Поліетилен – полімер, який широко використовується в упаковці та інших сферах застосування, стійкий до біологічного розкладання. Піроліз – процес термічного розкладання, який проводиться за нестачі кисню і може бути застосований для ефективного вирішення проблеми з відходами поліетилену шляхом їхнього розкладання на легкі вуглеводні, які можна використовувати як сировину для палива та хімікатів. Наразі для дослідження процесу піролізу отримали широке застосування методи молекулярно-динамічного (МД) моделювання [1, 2].

МД моделювання є ефективним методом для аналізу механізму перебігу піролізу полімерів на атомістичному рівні. Завдяки моделювання взаємодії та рухів атомів і молекул у часі, МД моделювання розкриває механізми термічної деструкції високополімерних сполук та дає змогу зрозуміти умови розриву зв'язків, утворення радикалів і подальших реакцій. МД моделювання процесу піролізу поліетилену складається з кількох етапів: побудова початкової конфігурації геометричної моделі молекулярної системи ПЕ–O_2, вибір силового поля, геометрична оптимізація та мінімізація енергії, налаштування параметрів моделювання, врівноваження, виконання продуктивного моделювання та аналіз результатів.

Геометрична модель ПЕ–O_2 складається з 10 молекул $C_{100}H_{202}$ і 100 O_2 [2]. Початкову аморфну молекулярну структуру ПЕ–O_2 було побудовано за

допомогою програмного забезпечення Materials Studio [3] (рис. 1), обрано силове поле CVFF та проведено її геометричну оптимізацію та мінімізацію енергії з використанням CG алгоритму. Для побудови початкової структури використано модулі «Amorphous Cell Package» і «Forcite».

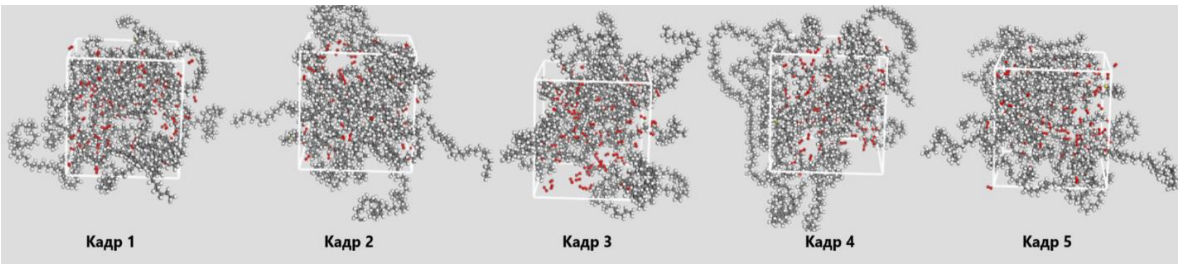

Рис. 1. **Випадкові аморфні структури молекулярних систем ПЕ–O_2, побудованих в Materials Studio**

Після побудови ПЕ–O_2 та оптимізації молекулярної моделі було проведено її врівноваження під ізотермічно-ізохорним ансамблем NVT за температури 300 К з кроком інтегрування за часом 1 фс протягом 1 нс.

Подальші моделювання процесу піролізу відбувалось з використанням програмного забезпечення LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [4]. Для цього була виконана конвертація файлів Materials Studio – *.car та *.mdf в формат файлів *.data LAMMPS з використанням модуля msi2lmp. Для моделювання процесу піролізу ПЕ–O_2 в програмі LAMMPS використано модифікований скрипт in.CHO.lmp, наведений у прикладах LAMMPS та використано силове поле ReaxFF.

Відомо, що вибір відповідного силового поля має вирішальне значення для точного моделювання хімічних реакцій. У нашому випадку використовується силове поле ReaxFF (Reactive Force Field), яке базується на основі порядку зв’язку, у той час як традиційні силові поля не можуть моделювати хімічні реакції через вимогу розриву наявних та утворення нових зв’язків [1]. У ReaxFF не використовуються явні зв’язки на користь порядків зв’язків, що надає можливість безперервного утворення нових зв’язків. ReaxFF верифіковано на вуглеводневих реакціях, синтезу нанотрубок на каталізаторах перехідних металів, та має багато застосувань для моделювання літій-іонних батарей, полімерів та високоенергетичних матеріалів [1].

Продуктивне МД моделювання процесу піролізу в LAMMPS виконувалось під ансаблем NVT за температури 1200 К з кроком інтегрування за часом 0.5 фс впродовж 1 нс.

Після завершення процесу моделювання в LAMMPS отримано 2 файли:

*.trj – файл траєкторій і species.out – файл продуктів реакцій піролізу. Результат візуалізації файлу траєкторій за допомогою програми OVITO [5] наведено на рис 2. Аналіз файлу species.out за температури 1200 К показав, що отримані продукти реакцій піролізу включають: C_2H_6, H_2, O_2, CH_4, C_3H_4, C_4H_8, що за якісним складом збігається з даними праці [2].

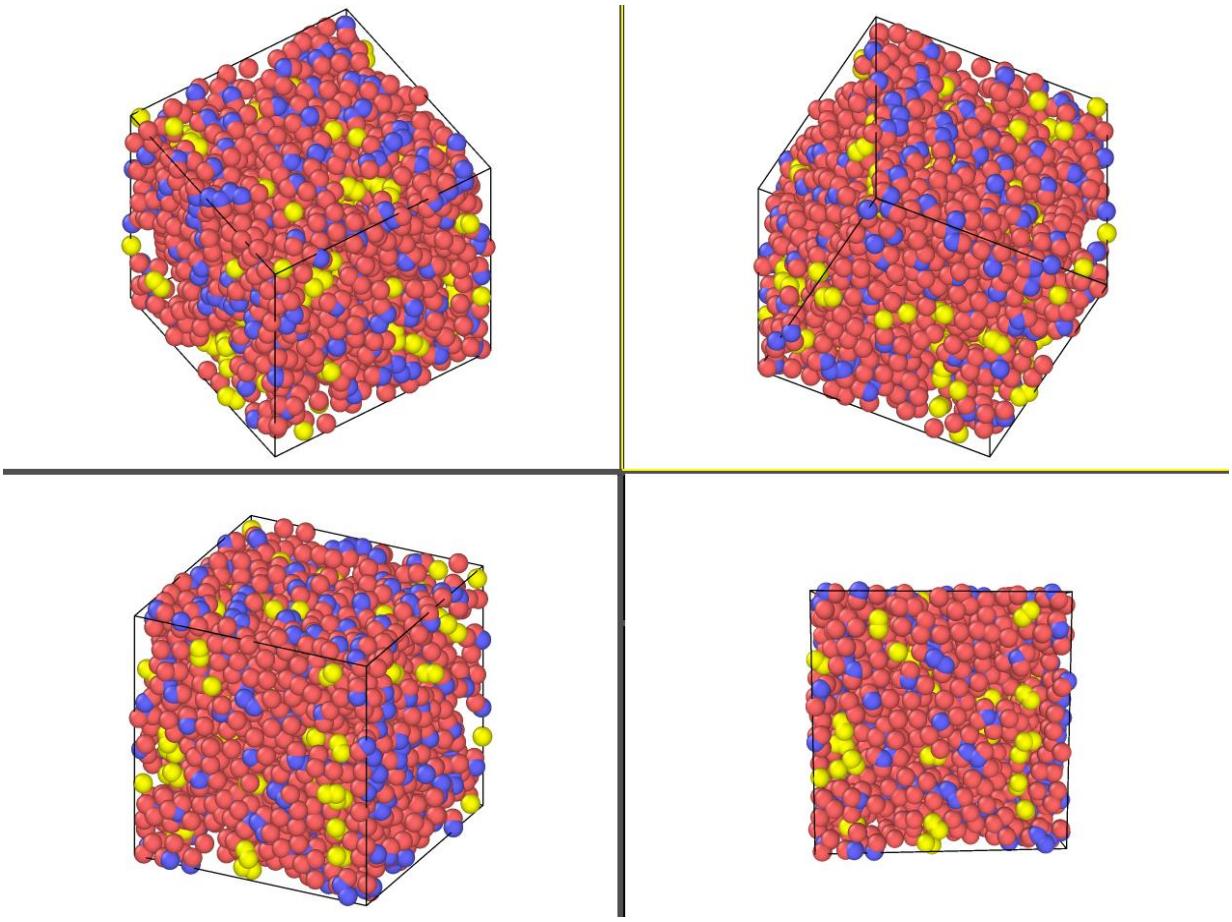

Рис. 2. **Результат відображення файлу траєкторій за допомогою програми OVITO**

Кількісні значення продуктів реакцій піролізу, що отримано за результатами МД моделювання, дещо відрізняються від даних роботи [2], що пов'язано з меншою тривалістю врівноваження початкових молекулярних структур та продуктивного моделювання порівняно з [2], а також з різною структурою ПЕ (аморфний і зшитий).

Висновки. Моделювання методом молекулярної динаміки надає цінну інформацію про піроліз поліетилену, деталізуючи механізми термічної деструкції, кінетику реакцій і розподіл продуктів хімічних реакцій. Результати показують визначальний вплив температури у контролі процесу піролізу та потенціал для визначення умов максимального виходу цінних продуктів.

Подальші дослідження будуть спрямовані на інтеграцію МД-симуляцій з експериментальними дослідженнями для перевірки та вдосконалення моделей та розширення номенклатури полімерів.

Список використаних джерел:

1. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions [Електронний ресурс] / [T. Senftle, S. Hong, L. Md Mahbubu та ін.]. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11.
2. Insight into gaseous product distribution of cross-linked polyethylene pyrolysis using ReaxFF MD simulation and TG-MS [Електронний ресурс] / [K. Jiamin, Z. Kai, R. Xiancheng та ін.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Режим доступу до ресурсу: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105847.
3. Biovia Materials Studio official website [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio.
4. LAMMPS official website [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.lammps.org.
5. OVITO - Open Visualization Tool official website [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.ovito.org/.