

## Multidimensional and Parallelized Modeling of Metallocene-Catalyzed Olefin Copolymerization

Franco Herrero<sup>1,2</sup> and Mariano Asteasuain<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> PLAPIQUI, Bahía Blanca 8000, Argentina

<sup>2</sup> Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca 8000, Argentina  
fherrero@plapiqui.edu.ar

**Abstract.** This work presents a comprehensive mathematical model of the functionalization of polypropylene via copolymerization with 11-bromo-1-undecene using a homogeneous metallocene catalyst. The model results in a large system of equations, demanding efficient computation. To address this, the model is implemented in Julia, an open-source language characterized by high-performance numerical analysis capabilities and native support for parallel programming, which facilitates optimizing memory usage and CPU time.

**Keywords:** Propylene, modeling, metallocene.

## Modelizado Multidimensional y Paralelizado de la Copolimerización de Olefinas Catalizada por Metalocenos

**Resumen.** Este trabajo presenta un modelo matemático completo para la funcionalización de polipropileno vía copolimerización con 11-bromo-1-undeceno usando un catalizador metalocénico homogéneo. El modelo da lugar a un gran sistema de ecuaciones, lo que requiere computación eficiente. Para ello, el modelo está implementado en Julia, un lenguaje de código abierto que se caracteriza por sus capacidades para análisis numérico de alto rendimiento y su soporte nativo para programación paralela, facilitando así la optimización del uso de memoria y del tiempo de CPU.

**Palabras clave:** Propileno, modelado, metaloceno.

## 1 Introducción

Las poliolefinas son los polímeros termoplásticos de mayor producción mundial, conocidos por su excelente estabilidad química, moldeabilidad y propiedades mecánicas. No obstante, su empleo en aplicaciones de alto valor agregado se encuentra restringido por la ausencia de grupos funcionales, los cuales son necesarios para obtener propiedades especiales como adhesión, permeabilidad, resistencia al impacto y conductividad, entre otras. Se han propuesto métodos para superar este inconveniente, aunque éstos no han sido exitosos al escalarlos a nivel industrial. (Chung, 2013) Es por ello que la funcionalización de las poliolefinas es un ámbito de constante desarrollo en el área de los polímeros.

Una de las alternativas reportadas para la funcionalización de poliolefinas es su copolimerización con comonómeros que contengan los grupos funcionales deseados en una reacción mediada por catalizadores metalocénicos.

Los polímeros presentan distribuciones de tamaño y de composición, cuyas formas afectan significativamente las propiedades del material. El desarrollo de un modelo que calcule tales distribuciones multivariantes es una tarea compleja, ya que el proceso de funcionalización involucra numerosas reacciones químicas. Los modelos matemáticos resultantes suelen ser intrincados, a menudo involucrando ecuaciones diferenciales acopladas y rígidas, con varios parámetros desconocidos.

A pesar de que la mayoría de la literatura de copolimerización por coordinación se enfoca en la predicción de propiedades promedio, algunos modelos calculan las distribuciones de dichas propiedades. (Chatzidoukas, C., 2007) Sin embargo, la mayoría de estos últimos aplican expresiones de distribuciones teóricas, que solo son válidas bajo condiciones invariantes en el tiempo. (Hassanian-Moghaddam, D., 2022) Estos modelos constituyen herramientas útiles en la comprensión de la influencia de las condiciones de síntesis sobre la estructura molecular, y en la influencia de ésta última en las propiedades finales de interés. Es por ello que resulta fundamental el desarrollo de modelos matemáticos que no solo ayuden a una mejor comprensión de los fenómenos físicos y químicos involucrados, sino que puedan incorporarse en enfoques de diseño, optimización y control, para evaluar alternativas para la implementación comercial de estos materiales.

## 2 Modelo matemático

El presente caso analiza la copolimerización en solución entre propileno y el comonómero 11-bromo-1-undeceno empleando como catalizador un zirconoceno y siguiendo el procedimiento experimental descrito por Evans et al. (2024). Las reacciones descritas en el mencionado trabajo se llevaron a cabo bajo una presión de propileno de 2 bar y concentraciones de comonómero entre 0-182 mM, concentraciones de catalizador entre 0.012-0.048 mM, y tiempos de reacción entre 10-30 min. De las experiencias reportadas en Evans et al. (2024), se seleccionaron para el presente trabajo aquellas realizadas a 70 °C.

La descripción matemática se basa en el modelo terminal, el cual considera que la reactividad de las cadenas poliméricas en crecimiento está determinada únicamente por la naturaleza del último monómero incorporado.

A partir de un mecanismo cinético que involucra las reacciones más probables (Herrero, F. et al., 2022), se formularon los balances poblacionales de las diferentes especies intervinientes en la reacción a fin de describir la evolución de las cadenas poliméricas en un reactor semibatch. Se utilizaron coordenadas internas separadas para contabilizar la cantidad de unidades de propileno y 11-bromo-1-undeceno en las especies macromoleculares.

Con el propósito de reducir el sistema de ecuaciones teóricamente infinito, se empleó el método de los momentos. Esta técnica, ampliamente citada en la literatura, permite estimar propiedades promedio como pesos moleculares y composición, y variables operativas tales como productividad y conversión. Asimismo, se implementó la técnica de las funciones generadoras de probabilidad (pgf) (Asteasuain, M., 2019; Asteasuain, M. et al., 2010; Brandolin, A. et al., 2013) con el fin de obtener las distribuciones de las propiedades moleculares.

El método de los momentos permite transformar los balances poblacionales en un conjunto finito de ecuaciones diferenciales para los momentos de las distribuciones de pesos moleculares, a partir de los cuales pueden calcularse los pesos moleculares y la composición promedios. Por otro lado, las pgf transforman los balances poblacionales al dominio de las funciones generadoras, obteniéndose así un sistema finito de ecuaciones para las transformadas de las distribuciones de las especies poliméricas. Posteriormente, se aplica una inversión numérica para recuperar las distribuciones originales a partir del dominio transformado.

El modelo matemático se basa en ecuaciones de momentos para cadenas en crecimiento, polímero muerto, especies de bajo peso molecular (zirconoceno, sitios activos, propileno, 11-bromo-1-undeceno), así como las partes real e imaginaria de las pgf evaluadas en valores específicos. Además, se incluyen ecuaciones algebraicas para la inversión de la pgf, permitiendo obtener distribuciones de pesos moleculares y composición.

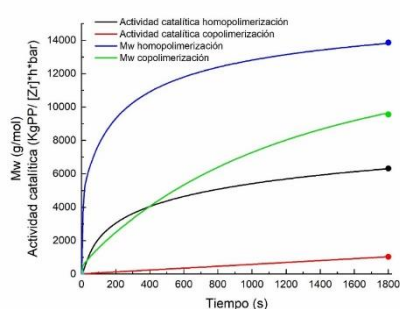
A fin de realizar la estimación de parámetros se empleó el solver de gPROMS, el cual utiliza una regresión no lineal basada en el enfoque de máxima verosimilitud. Asimismo, se seleccionó como modelo estadístico el de varianza relativa constante. En este último, la varianza se define como  $\sigma^2 = z^2 \omega^2$ , donde  $z$  es el valor medido y  $\omega$  es un parámetro que tomó el valor arbitrario de 0.15. Las variables utilizadas para la validación del modelo fueron la actividad catalítica, la productividad, el peso molecular promedio en peso y la composición promedio del copolímero.

El modelo fue desarrollado utilizando el lenguaje de programación de código abierto Julia, reconocido por su eficiencia en cálculos científicos y por contar con herramientas accesibles para la paralelización del código. Este enfoque permitió resolver un sistema extenso de ecuaciones en una computadora de escritorio en un tiempo razonable. El proceso de paralelización comienza al mapear *solver* del conjunto de ecuaciones diferenciales de las pgf en los puntos requeridos por el método de inversión 2D-IFG. Posteriormente, en una segunda etapa, se mapea la fórmula de inversión del método IFG en los puntos en los cuales las distribuciones serán calculadas.

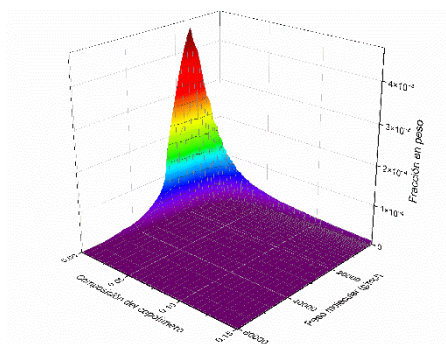
### 3 Resultados

El modelo predice conversión, productividad, actividad catalítica y propiedades promedio como los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) y la composición promedio del copolímero. También calcula distribuciones de propiedades moleculares, como las distribuciones de pesos moleculares (MWD) en base número y peso de las diferentes especies de macromoléculas, la distribución conjunta de pesos moleculares y composición (MWD-CCD), la MWD global del conjunto de especies poliméricas, la distribución de composición (CCD) global y la distribución de composición promedio del copolímero (CCD).

La Fig. 1 muestra resultados del modelo para la actividad catalítica y el  $M_w$ . Se analizan dos casos distintos: la reacción sin presencia de comonómero (homopolimerización) y la reacción con una concentración de 182 mM de comonómero. El modelo explica la evolución temporal de las variables y predice correctamente los valores experimentales al final de la reacción.



**Fig. 1.** Predicción de la evolución del  $M_w$  y la actividad catalítica. Los puntos corresponden a datos experimentales.



**Fig. 2.** MWD-CCD de la reacción con concentración de 137 mM de comonómero.

La Fig.2 muestra la MWD-CCD para la reacción con concentración de 137mM de 11-bromo-1-undeceno. Puede apreciarse que las moléculas de menor peso molecular presentan una dispersión mayor en composición.

Cabe resaltar que las simulaciones demandan en promedio 199 min. en una computadora equipada con un procesador Intel Core i7-10700F y 32 GB de memoria RAM.

### 4 Conclusiones

Se desarrolló un modelo matemático para la copolimerización de propileno y 11-bromo-1-undeceno en presencia de catalizadores metalocenos. El modelo constituye una herramienta eficaz al momento de predecir variables relevantes tales como la productividad, la actividad catalítica, la conversión, la composición del copolímero y los pesos moleculares promedio en número y en peso. No obstante, la principal

fortaleza es la capacidad de describir detalladamente la microestructura del material a partir de las MWD, CCD y MWD-CCD.

Empleando la técnica de las pgf en dos dimensiones, junto con programación paralela, el modelo ofrece resultados en tiempos reducidos, incluso aún desde una computadora personal convencional.

Por otra parte, el modelo permite analizar la evolución de la microestructura del material ante cambios en las condiciones de operación, a partir de la MWD-CCD, la cual proporciona una visión más profunda sobre cómo influyen las condiciones de reacción en la microestructura.

El modelo, sustentado en principios matemáticos rigurosos, constituye una herramienta avanzada para la predicción y el análisis de la microestructura compleja de los copolímeros. Su capacidad para correlacionar condiciones operativas con las propiedades finales del material lo convierte en un recurso clave para el diseño y la optimización de sistemas poliméricos con características definidas.

## Referencias

- Asteasuain, M. (2010). Mathematical modeling of bivariate polymer property distributions using 2D probability generating functions, 1–Numerical inversion methods. *Macromolecular theory and simulations*, 19(6), 342-359.
- Asteasuain, M. (2019). Efficient modeling of distributions of polymer properties using probability generating functions and parallel computing. *Computers & Chemical Engineering*, 128, 261-284.
- Brandolin, A. (2013). Mathematical Modeling of Bivariate Distributions of Polymer Properties Using 2 D Probability Generating Functions. Part II: Transformation of Population Mass Balances of Polymer Processes. *Macromolecular Theory and Simulations*, 22(5), 273-308.
- Bamford, C. H. (1954). The calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes. *Transactions of the Faraday Society*, 50, 1097-1115.
- Chatzidoukas, C. (2007). On the Production of Polyolefins with Bimodal Molecular Weight and Copolymer Composition Distributions in Catalytic Gas-Phase Fluidized-Bed Reactors. *Macromolecular theory and simulations*, 16(8), 755-769.
- Chung, T. M. (2013). Functional polyolefins for energy applications. *Macromolecules*, 46(17), 6671-6698.
- Evans, A. (2024). Functionalized Polypropylenes: A Copolymerization and Postmodification Platform. *Macromolecules*, 57(22), 10778-10791.
- Hassanian-Moghaddam, D. (2022). Analytical representation of bimodality in the bivariate distribution of chain length and chemical composition of copolymers. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133229.
- Herrero, F. (2022). Modeling of the Copolymerization of Propylene with 1-Hexene to Predict the Copolymer Molecular Weight and Composition. *Macromolecular Reaction Engineering*, 17(4), 2200078.