

## Monte Carlo Computational Modeling of Polypropylene Modification via Grafting Using a Two-Phase Model

Tomás Romero Pietrafesa,<sup>1,2</sup> Jorge Guapacha<sup>1,2</sup> and Mariano Asteasuain<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur-CONICET, Camino La Carrindanga km 7, Bahía Blanca 8000, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Buenos Aires, Argentina  
tromero@plapiqui.edu.ar

**Abstract.** The grafting reaction of maleic anhydride (MAH) onto polypropylene (PP) has been extensively studied over the last decades. Despite the large volume of published work, there is still no consensus on the reaction mechanism or the effect of phase separation, which arises from the low solubility of MAH in PP. Previous modeling work has reported improvements in the representation of experimental results when considering the existence of a second phase. This work presents a Monte Carlo model of the MAH grafting reaction onto PP, which considers a detailed reaction mechanism consistent with previous literature and a heterogeneous reaction medium with mass transfer between phases. The model is capable of predicting various properties of interest. The model was fitted using genetic algorithms and global optimization techniques, yielding a significant agreement with the experimental data. This approach explains complex process relationships, such as the dependence of the maximum grafting degree on the initial MAH concentration. The model serves as a crucial tool for understanding the reaction mechanism and the impact of process variables on polymer properties.

**Keywords:** modeling, Monte Carlo, two-phase, polypropylene, maleic anhydride

## Modelizado computacional por Monte Carlo de la modificación de polipropileno por injerto utilizando un modelo de dos fases

**Resumen.** La reacción de injerto de anhídrido maleico (MAH) en polipropileno (PP) ha sido ampliamente estudiada durante las últimas décadas. A pesar del extenso volumen de trabajos publicados, aún no existe consenso sobre el mecanismo de reacción ni el efecto de la separación de fases, originada por la baja solubilidad del MAH en el PP. Trabajos previos de modelizado de este sistema han reportado mejoras en la representación de resultados experimentales al considerar la existencia de una segunda fase. Este trabajo presenta un modelo de Monte Carlo de la reacción de injerto de MAH en el PP, el cual considera un

mecanismo de reacción detallado y consistente con la literatura previa, así como un medio de reacción heterogéneo con transferencia de masa entre fases. El modelo es capaz de predecir diversas propiedades de interés. Se ajustó el modelo utilizando algoritmos genéticos y técnicas de optimización global, lo que resultó en una concordancia significativa con los datos experimentales. Este enfoque permite explicar relaciones complejas del proceso, como la dependencia del grado de injerto máximo con la concentración inicial de MAH. El modelo constituye una herramienta importante para comprender el mecanismo de reacción y la influencia de las variables de proceso en las propiedades del polímero.

**Palabras clave:** modelizado, Monte Carlo, bifásico, polipropileno, anhídrido maleico

## 1 Introducción

Las reacciones de modificación posreactor atraen considerable interés en la industria de los polímeros debido a su versatilidad para mejorar propiedades estructurales y de compatibilidad de las resinas. De entre estas reacciones, el injerto de anhídrido maleico (MAH) en polipropileno (PP) iniciado por peróxidos orgánicos (PO) es de las más populares. Se ha publicado una extensa cantidad de estudios experimentales sobre este proceso (Moad, 1999; Van Duin, 2003). El consenso general sobre el mecanismo cinético indica que este comienza por la generación de radicales a partir de la descomposición de las moléculas de PO, seguida por la activación del MAH o la abstracción de hidrógeno en una cadena del PP con la formación de sitios radicalarios sobre la misma. Estos macroradicales de PP pueden sufrir una escisión beta o injertar una molécula de MAH. Finalmente, los macroradicales pueden ser desactivados por reacciones de terminación o de transferencia. A pesar del consenso general sobre el mecanismo de reacción, persisten dudas sobre algunos pasos cinéticos, como la homopolimerización del MAH y ciertas reacciones de transferencia de cadena y terminación. Además, el efecto de la separación de fases en el sistema, producto de la baja solubilidad del MAH en el PP, aún permanece sin esclarecer.

Se han publicado escasos trabajos sobre el modelizado de la reacción de injerto de MAH en PP. La mayoría de estos estudios asumen un sistema homogéneo, que ha permitido obtener una representación cualitativa de la tendencia de los datos experimentales, pero sin lograr una representación cuantitativamente satisfactoria de los mismos (Zhu et al., 2003; Giudici, 2007; Romero Pietrafesa et al., 2023). Además, estos estudios ofrecen conclusiones sobre el efecto de algunas variables de proceso sobre las propiedades de interés, pero no proveen información sobre interacciones más complejas. Un trabajo afin ponderó el efecto de la incorporación de una segunda fase, considerando casos límite para la transferencia de masa entre las mismas (Aguiar et al., 2011). Los resultados de este trabajo indican, aun considerando la transferencia masa en casos límite, que la incorporación de la heterogeneidad al sistema mejora la capacidad predictiva del modelo.

En el presente trabajo, se presenta un modelo de Monte Carlo (MC) de la reacción de injerto de MAH sobre PP. Este modelo se distingue por un mecanismo cinético exhaustivo, consistente con la literatura existente (Zhu et al., 2003; Giudici, 2007;

Aguiar et al., 2011; Romero Pietrafesa et al., 2023). Contempla, además, una representación rigurosa de la naturaleza heterogénea del sistema, la cual incorpora transferencia de masa sin restricciones entre las fases, así como la posibilidad de ocurrencia de reacciones en ambas fases. El método MC fue elegido para modelizar este sistema por su capacidad para brindar información detallada de la estructura molecular del polímero injertado a lo largo del tiempo de reacción.

El modelo calcula las concentraciones de los reactivos y propiedades moleculares como los pesos moleculares promedio en número ( $\overline{M}_n$ ) y masa ( $\overline{M}_w$ ), el grado de injerto (GI), distribuciones de pesos moleculares (MWDs) y otros detalles de la estructura molecular del copolímero. El modelo se ajustó a datos experimentales obtenidos por el grupo de investigación que contemplan un amplio espectro de concentraciones iniciales de PO y MAH. Como método de ajuste se utilizaron técnicas de optimización global y algoritmos genéticos.

## 2 Mecanismo cinético

El mecanismo cinético propuesto contempla un conjunto exhaustivo de pasos, consistentes con la literatura publicada, y la presencia de dos fases: una fase  $\alpha$ , compuesta inicialmente por PP saturado con MAH y con una fracción del PO total disuelto en ella, y una fase  $\beta$ , compuesta inicialmente por la fracción de MAH insoluble en PP y el PO restante disuelto en ella.

El modelo considera la transferencia de masa entre fases de moléculas de PO, radicales de PO y MAH. Así mismo, considera que las reacciones de descomposición del PO, activación y propagación del MAH y reacciones de terminación por desproporción y combinación entre radicales de PO y MAH, ocurren en ambas fases. Por otra parte, considera que las reacciones de abstracción de hidrógeno, escisión beta, injerto y transferencia de cadena/terminación entre cadenas injertadas y no injertadas ocurren solo en la fase  $\alpha$ .

## 3 Simulación de Monte Carlo

El modelo de MC aplica el algoritmo de Gillespie adaptado a sistemas de reacción heterogéneos (Gillespie, 1977; Hernández-Ortiz et al., 2019). Los valores iniciales de las constantes cinéticas y otros parámetros del modelo fueron tomados de la literatura u obtenidos a partir de datos experimentales del grupo de investigación. El sistema se asume en equilibrio entre fases al comenzar la reacción. El valor del volumen de reacción utilizado en el modelo fue de  $3.12 \times 10^{-16}$  L. Este valor se seleccionó aplicando el método Signal to Noise Ratio (Trigilio et al., 2024), que asegura un volumen de control estadísticamente representativo. La estructura de almacenaje de datos de las variables del modelo se basa en matrices y aplica el método de búsqueda tetraseccional con interpolación lineal para la selección de especies distribuidas (Trigilio et al., 2022).

Para validar el modelo, se realizó un análisis de sensibilidad que permitió determinar las reacciones que ejercían mayor influencia sobre las propiedades de interés. A partir de este análisis, se seleccionaron las constantes cinéticas más relevantes, las cuales fueron ajustadas mediante el uso de algoritmos genéticos. El criterio de optimización

consistió en minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre los datos experimentales y los resultados simulados.

Con el fin de evaluar si el resultado obtenido corresponde a un óptimo global, el procedimiento de optimización se repitió diez (10) veces, cada una con generaciones iniciales distintas. Estas generaciones fueron generadas a partir de los valores iniciales de las constantes cinéticas, empleando técnicas de optimización global disponibles en el paquete MATLAB. Los parámetros y funciones específicas utilizadas en los algoritmos genéticos se detallan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros y funciones del algoritmo genético.

Parámetro	Valor
Función de creación	Distribución uniforme
Función de crossover	Crossover de dos puntos
Fracción de crossover	0.7
Función de escalado de ajuste	Escalado proporcional
Función de mutación	Gaussiana
Función de selección	Selección restante
Tamaño de población	500
Cantidad de élites	0.02*(Tamaño de población)
Matriz de población inicial	Provista por optimización global y Tabla 2
Rango de población inicial	+/-50%
Generaciones máximas	500
Máximo de generaciones estancas	10
Función de tolerancia	0.002
Optimización en paralelo	Sí (8 núcleos)

## 4 Resultados

El análisis de sensibilidad demostró que seis (6) de los once (11) pasos cinéticos del sistema ejercían una influencia significativa en la salida del modelo. Las constantes cinéticas asociadas con estos pasos fueron incluidas en el ajuste de parámetros del modelo. Los resultados del ajuste pueden verse en la Tabla 2. Se observa que, a excepción de la constante cinética asociada a las reacciones de transferencia de masa, los valores ajustados de los demás parámetros cinéticos difieren considerablemente de su valor inicial.

**Tabla 2.** Resultados del ajuste de parámetros del modelo.

Paso cinético	Valor inicial de la constante cinética	Valor ajustado de la constante cinética
Descomposición del PO	$9.30 \times 10^{-3}$	-
Abstracción de hidrógeno	$9.84 \times 10^3$	-
Escisión beta	$1.95 \times 10^5$	$6.01 \times 10^3$
Activación del MAH	$1.58 \times 10^7$	-
Injerto	$3.00 \times 10^4$	$1.43 \times 10^6$
Propagación de una cadena de MAH injerta	$2.31 \times 10^5$	-
Propagación de una cadena de oligómero de MAH	$2.31 \times 10^2$	$8.75 \times 10^7$
Transferencia al polímero desde una cadena de PP	$9.84 \times 10^3$	-

Transferencia al polímero desde una cadena de MAH injerta	$1.00 \times 10^1$	$7.91 \times 10^2$
Reacciones de terminación	$7.80 \times 10^8$	$4.79 \times 10^9$
Reacciones de transferencia de masa	$1.00 \times 10^7$	$1.95 \times 10^7$

El modelo se implementó en MATLAB R2017b, en una computadora de escritorio con procesador Intel i7-10700 y 32 GB de memoria RAM. El ajuste de los parámetros se realizó utilizando el mismo software mediante sus módulos de optimización y cálculo en paralelo, utilizando ocho (8) núcleos. Cada iteración del método de ajuste involucra una simulación del proceso, la cual en promedio requirió 11 min. El tiempo total de cómputo requerido para cada ejecución del algoritmo genético fue de 2058 minutos. De las diez (10) ejecuciones realizadas, se seleccionó aquella que presentó el menor error con respecto a los datos experimentales y que reprodujo adecuadamente la tendencia observada en los mismos. Es importante destacar que cinco (5) de las diez (10) ejecuciones convergieron a valores muy similares, lo que sugiere una buena estabilidad del procedimiento de optimización.

El modelo ajustado reproduce muy bien los datos experimentales de pesos moleculares promedio (Figura 1.a),  $GI$  (Figura 1.b) y MWD (Figura 2). Los valores de error promedio de las predicciones del modelo para el  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  y  $GI$  son del 6%, 8% y 12%, respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos, se evidencia que un aumento en la concentración de PO induce una disminución significativa en los pesos moleculares promedio ( $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$ ) y un incremento progresivo en  $GI$ . El modelo permite explicar este fenómeno mostrando un incremento en la generación de radicales libres, que favorece las reacciones de escisión beta y de injerto. Dichas reacciones reducen la longitud de las cadenas poliméricas y aumentan la densidad de sitios de injerto. Por el contrario, un incremento en la concentración de MAH genera un aumento en los pesos moleculares promedio. El modelo permite explicar este efecto como resultado de una disminución de la concentración inicial de PO en la fase  $\alpha$  por mayor captación en la fase  $\beta$ . Este comportamiento está asociado a la expansión de la fase  $\beta$ , propiciada por la mayor presencia de MAH en el sistema, que actúa como agente captador de PO.

Por otra parte, el modelo permite explicar el máximo observado en el  $GI$  con la concentración del MAH como un punto óptimo entre dos efectos contrapuestos: la disminución de la concentración de PO en la fase  $\alpha$  por captación en la fase  $\beta$  al aumentar la concentración de MAH, y la reducción de la cantidad de MAH disponible en la fase  $\alpha$ , a concentraciones iniciales bajas de MAH. Como trabajo a futuro se pretende aplicar el modelo para analizar la influencia de las variables de proceso en las propiedades del polímero y en la optimización del proceso para obtener un material con propiedades a medida.

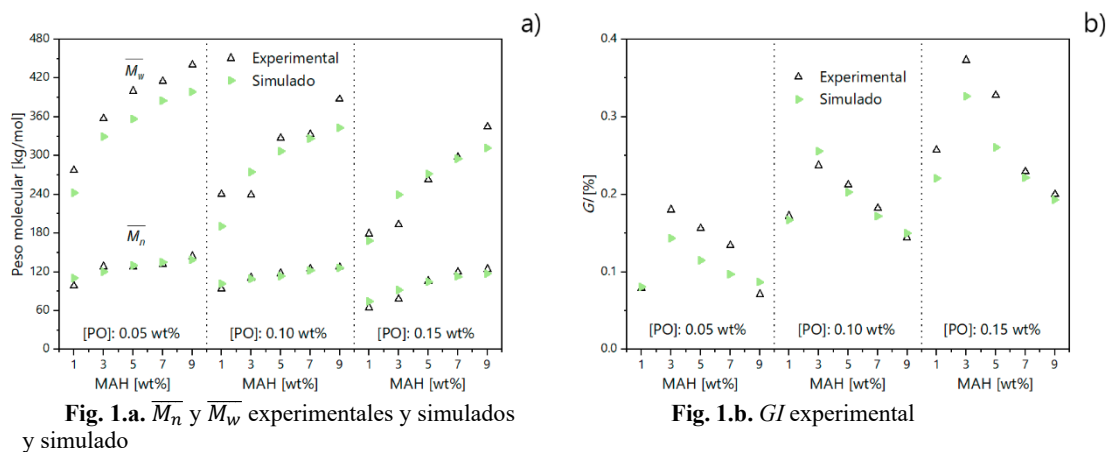


Fig. 1.a.  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$  experimentales y simulados y simulado

Fig. 1.b. G experimental

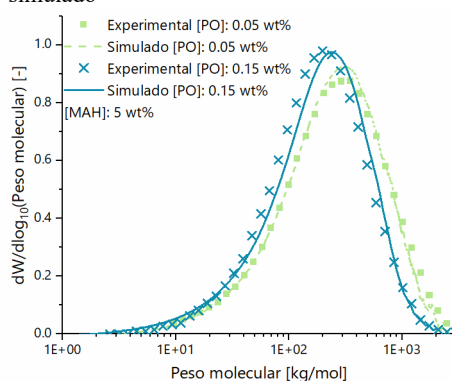


Fig. 2. MWD experimental y simulada

## 5 Referencias

- Aguar, L. G., Pessoa-Filho, P. A., & Giudici, R. (2011). Mathematical Modeling of the Grafting of Maleic Anhydride Onto Poly(propylene): Model Considering a Heterogeneous Medium. *Macromolecular Theory and Simulations*, 20(9), 837-849.
- Gillespie, D. T. (1977). Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(25), 2340-2361.
- Giudici, R. (2007). Mathematical Modeling of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene. *Macromolecular Symposia*, 259(1), 354-364.
- Hernández-Ortiz, J. C., Van Steenberge, P. H. M., Duchateau, J. N. E., Toloza, C., Schreurs, F., Reyniers, M.-F., . . . D'Hooze, D. R. (2019). A two-phase stochastic model to describe mass transport and kinetics during reactive processing of polyolefins. *Chemical Engineering Journal*, 377.
- Moad, G. (1999). The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 24(1), 81-142.
- Romero Pietrafesa, T., Brandolin, A., Sarmoria, C., & Asteasuain, M. (2023). A Comprehensive Monte Carlo Model of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene with Experimental Validation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 32(5), 2300018.

- Trigilio, A. D., Marien, Y. W., De Smit, K., Van Steenberge, P. H. M., & D'Hooge, D. R. (2024). A Signal-To-Noise-Ratio-Based Automated Algorithm to accelerate Kinetic Monte Carlo Convergence in Basic Polymerizations. *Advanced Theory and Simulations*, 7(2).
- Trigilio, A. D., Marien, Y. W., Edeleva, M., Van Steenberge, P. H. M., & D'Hooge, D. R. (2022). Optimal search methods for selecting distributed species in Gillespie-based kinetic Monte Carlo. *Computers & Chemical Engineering*, 158, 107580.
- Van Duin, M. (2003). Grafting of polyolefins with maleic anhydride: alchemy or technology? *Macromolecular Symposia*, 202(1), 1-10.
- Zhu, Y., An, L., & Jiang, W. (2003). Monte Carlo Simulation of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene at Higher Temperature. *Macromolecules*, 36(10), 3714-3720.