

Модель получения полимерных стабилизаторов композитов с заданным составом макромолекулы

Сергей С. Глазков	¹	glackov@mail.ru	 0000-0002-3457-6118
Дмитрий С. Глазков	¹	glazckov.mitia@ya.ru	 0000-0002-6116-3300
Владимир А. Козлов	¹	v.a.kozlov1@ya.ru	 0000-0003-0350-5066
Юрий Ф. Шутилин	²	shurf7@mail.ru	 0000-0003-3100-9844

1 Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж 394006, Россия

2 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. В работе предпринята попытка получения рабочей технологической формулы, регламентирующая добавку сомономера во времени, которая обеспечивает синтез макромолекулы сополимера с постоянным составом и соответственно с прогнозируемыми свойствами, как сополимера, так и модифицированных им пористых композиционных материалов. В основе математического моделирования лежит теория кинетики сополимеризации, учитывающая реакционную способность мономеров посредством констант сополимеризации реагирующих сомономеров. Исходной базой служила кинетика сополимеризации двух сомономеров, существенно отличающихся по своей реакционной способности, что требовало последовательную, ступенчатую подачу менее реакционноспособного мономера в реакционную среду с более активным мономером. Данный технологический прием способствует поддержанию постоянства исходного соотношения сомономеров и соответственно синтез сополимера с постоянным составом, структурой и свойствами. Зависимость последовательности подачи сомономера в реакционную среду потребовало введения обобщенного эффективного коэффициента скорости бинарной сополимеризации. Для нахождения обобщенного коэффициента скорости сополимеризации проведена операция логарифмирования и перевода текущего выражения зависимости изменения концентрации более активного мономера во времени в линейную форму. Данный математический прием позволил использовать программное обеспечение для обработки справочной информации получения необходимых коэффициентов для рабочей формулы. В результате математического моделирования с использованием основных положений бинарной сополимеризации, закона действующих масс, метода наименьших квадратов получена рабочая формула, позволяющая регламентировать заданное введение менее активного мономера в реакционную среду во времени. Модель проанализирована с использованием справочной информации, основных понятий бинарной сополимеризации и может быть использована в технологических расчетах при получении сополимеров заданными характеристиками по составу и структуре.

Ключевые слова: полимерный стабилизатор, бинарная сополимеризация, сополимер, композит, стабилизаторов композитов

A model for producing polymer stabilizers of composites with a given macromolecule composition

Sergey S. Glazkov	¹	glackov@mail.ru	 0000-0002-3457-6118
Dmitriy S. Glazkov	¹	glazckov.mitia@ya.ru	 0000-0002-6116-3300
Valdimir A. Kozlov	¹	v.a.kozlov1@ya.ru	 0000-0003-0350-5066
Yuriy F. Shutilin	²	shurf7@mail.ru	 0000-0003-3100-9844

1 Voronezh State Technical University, st. 20th Anniversary of October, 84, Voronezh, 394036, Russia

2 Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. An attempt has been made to obtain a working technological formula that regulates the addition of comonomer over time, which ensures the synthesis of a copolymer macromolecule with a constant composition and, accordingly, with predicted properties of both the copolymer and its modified porous composite materials. Mathematical modeling is based on the theory of the kinetics of copolymerization, which takes into account the reactivity of monomers by means of copolymerization constants of reacting comonomers. The starting base was the kinetics of the copolymerization of two comonomers, significantly differing in their reactivity, which required a sequential, stepwise supply of a less reactive monomer to the reaction medium with a more active monomer. This technological technique contributes to maintaining the constancy of the initial ratio of comonomers and, accordingly, the synthesis of a copolymer with a constant composition, structure and properties. The dependence of the sequence of supply of comonomer to the reaction medium required the introduction of a generalized effective binary copolymerization rate coefficient. To find the generalized coefficient of the copolymerization rate, the operation of logarithm was performed and the current expression of the dependence of the concentration change of the more active monomer in time in a linear form was translated. This mathematical technique made it possible to use software to process reference information to obtain the necessary coefficients for the working formula. As a result of mathematical modeling using the basic principles of binary copolymerization, the law of effective masses, and the least squares method, a working formula is obtained that allows one to regulate the given introduction of a less active monomer into the reaction medium in time. The model is analyzed using background information, the basic concepts of binary copolymerization and can be used in technological calculations when producing copolymers with specified characteristics in composition and structure.

Keywords: polymer stabilizer, binary copolymerization, copolymer, composite, stabilizer composites

Для цитирования

Глазков С.С., Глазков Д.С., Козлов В.А., Шутилин Ю.Ф. Модель получения полимерных стабилизаторов композитов с заданным составом макромолекулы // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. № 1. С. 262–266. doi:10.20914/2310-1202-2020-1-262-266

For citation

Glazkov S.S., Glazkov D.S., Kozlov V.A., Shutilin Yu.F. A model for producing polymer stabilizers of composites with a given macromolecule composition. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2020. vol. 82. no. 1. pp. 262–266. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2020-1-262-266

Введение

Кинетические закономерности бинарной сополимеризации хорошо изучены и представлены широким спектром информационной справочной литературы [1, 2]. Согласно данной информации мгновенный состав сополимера в условиях радикальной сополимеризации зависит от исходного соотношения, концентрации вступающих в реакцию мономеров и их соотношения, различной реакционной способностью, количественно связанной с константами сополимеризации [3, 4]. Существенная разница в реакционной способности мономеров приводит к образованию неоднородных по молекулярным массам и составу макромолекул сополимеров. Это приводит к низкой вероятности достоверного прогноза о возможностях таких сополимеров в составах различных композиционных материалов, поскольку свойства усредненных, но значимо отличных по составу и структуре сополимеров будут изменяться в широком диапазоне [5, 6]. Поэтому целью настоящей работы являлось получения рабочей технологической формулы, регламентирующая добавку сомономера во времени, которая обеспечивает синтез макромолекулы сополимера с постоянным составом и соответственно с прогнозируемыми свойствами, как сополимера, так и модифицированных им пористых композиционных материалов.

Методы

В основу математического моделирования положена теория кинетики сополимеризации, учитывающая реакционную способность мономеров посредством констант сополимеризации реагирующих сомономеров. Исходной базой служила кинетика сополимеризации двух сомономеров, существенно отличающихся по своей реакционной способности, что требовало последовательную, ступенчатую подачу менее реакционноспособного мономера в реакционную среду с более активным мономером [7].

Результаты и обсуждение

Исходным выражением (1) послужило соотношение концентраций реагирующих мономеров в виде постоянной величины:

$$\frac{c_{M_1}}{c_{M_2}} = const = x. \quad (1)$$

Уравнение (1) можно преобразовать в равенство (2), рассматривая отношение концентраций реагирующих мономеров в составе образующегося сополимера в следующем виде:

$$\frac{c_{M_1n}}{c_{M_2n}} = x \frac{r_1 x + 1}{r_2 + x}. \quad (2)$$

Рассмотренные два выражения образуются как следствия теории сополимеризации [8], учитывающей реакционную способность каждого мономера с помощью констант сополимеризации (r).

Уменьшение концентрации реагирующего мономера в условиях радикального синтеза можно представить в виде дифференциального уравнения с учетом закона действующих масс [9]

$$-\frac{dc_{M_2}}{dt} = k_{эф} c_{M_2},$$

где $k_{эф}$ – константа скорости сополимеризации, учитывающая константы сополимеризации каждого мономера

Далее проводим операцию интегрирования, что позволяет получить уравнение для изменяющейся во времени концентрации мономера M_2 в реакционной смеси согласно экспоненциальному закону [10]:

$$c_{M_2} = c_{M_2}^o e^{-k_{эф}t}, \quad (3)$$

используя конечные условия интегрирования $c_{M_2}^o = c_{M_2} \big|_{t=0}$, где $c_{M_2}^o$ – концентрация второго мономера в начальный момент времени.

Для получения зависимости между концентрациями реагирующих мономеров в условиях радикальной сополимеризации воспользуемся ранее рассмотренными уравнениями и получим необходимое выражение в следующем виде, которое учитывает соотношение сомономеров

$$c_{M_1} = x c_{M_2} = x c_{M_2}^o e^{-k_{эф}t}.$$

Воспользуемся условиями материального баланса, чтобы выразить концентрацию второго, менее реакционноспособного мономера M_2 (c_{M_2n}) в полимере которую можно представить в виде следующего равенства

$$c_{M_2n} = c_{M_2}^o - c_{M_2}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) можно заключить, что уменьшение содержания второго мономера M_2 в реакционной массе означает увеличение его в составе сополимера.

Воспользуемся выражением (3), согласно которому можно записать

$$c_{M_2n} = c_{M_2}^o (1 - e^{-k_{эф}t}) \quad (5)$$

Очевидно также, что $c_{M_2} + c_{M_2n} = c_{M_2}^o$.

Это следует из характера физического явления и определяется графическими зависимостями, представленными на рисунке 1, аналитической основой для которых являются выражения (3) и (5).

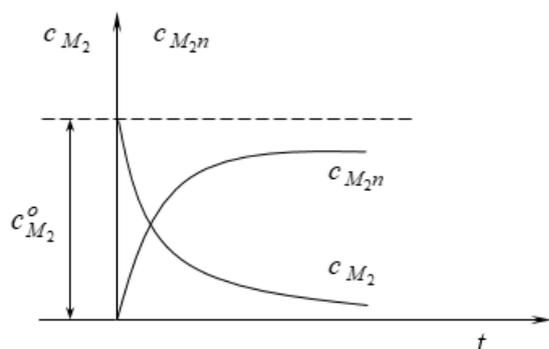


Рисунок 1. Кинетические кривые процесса сополимеризации

Figure 1. Kinetic curves of the copolymerization process

Установим зависимость между содержанием первого мономера в составе сополимера M_1 (c_{M_1n}) и исходной концентрацией второго мономера в реакционной массе для чего воспользуемся уравнениями (2) и (5)

$$c_{M_1n} = x \frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} c_{M_2}^0 (1 - e^{-k_{\text{эф}} t}). \quad (6)$$

Подобное уравнение можно использовать и для второго менее активного мономера M_2 .

Необходимо выразить общее содержание первого мономера M_1 ($\sum c_{M_1}$) в реакционной массе и в составе сополимера, что будет соответствовать выражению (7): которое определится его концентрацией в полимеризующейся системе и сополимере:

$$\sum c_{M_1} = c_{M_1} + c_{M_1n}. \quad (7)$$

Откуда логично вытекает соотношение (8),

$$\Delta c_{M_1} = \sum c_{M_1} - c_{M_1}^0 \quad (8)$$

которое принципиально выражает условие поддержания постоянства соотношения сомономеров в реакционной массе ($x = const$) путем введения определенного количества первого более активного мономера M_1 в реактор. Данный технологический прием способствует образованию макромолекулы сополимера с более стабильным составом и структурой (структуру по составу) [11].

Далее необходимо выразить функциональную зависимость введения определенной концентрации первого мономера Δc_{M_1} во времени t .

$$\Delta c_{M_1} = \varphi(t).$$

На основе выше полученных уравнений можно необходимую функциональную зависимость представить следующим образом

$$\begin{aligned} \Delta c_{M_1} = & x c_{M_2}^0 e^{-k_{\text{эф}} t} + \\ & + x c_{M_2}^0 \frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} (1 - e^{-k_{\text{эф}} t}) - x c_{M_2}^0. \end{aligned}$$

Последнее выражение несколько изменим, приводя к более лаконичному виду путем работы с одноименными членами ($x c_{M_2}^0$) и квадратными скобками:

$$\Delta c_{M_1} = x c_{M_2}^0 \left[\left(\frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} - 1 \right) (1 - e^{-k_{\text{эф}} t}) \right] \quad (9)$$

Выражение (9) устанавливает закономерность введения в реакционную массу активного первого мономера M_1 , что обеспечивает образование более стабильного по составу и структуре сополимера [12].

Последнее выражение (9) приведем в более удобную для технологии форму, которая требует определения общей константы скорости радикальной сополимеризации $k_{\text{эф}}$ в условиях бинарных систем. При этом необходимо использование либо справочной информации или экспериментальное определение констант сополимеризации для каждого мономера бинарной системы. Целесообразно также определять оптимальные соотношения мономеров, обеспечивающие получение сополимеров с заданными составом и структурой.

Для нахождения $k_{\text{эф}}$ подвергнем выражение (3) операции логарифмирования [13], что позволяет получить уравнение (10):

$$\ln c_{M_2} = \ln c_{M_2}^0 - k_{\text{эф}} \cdot t. \quad (10)$$

Уравнение (10) преобразуем к виду (11), которое удобно обрабатывать методом наименьших квадратов [14] для нахождения требуемых коэффициентов:

$$y = a_0 - k_{\text{эф}} \cdot t. \quad (11)$$

Для интересующих бинарных реакционных смесей мономеров можно использовать справочную информацию о величинах констант скорости или получать их экспериментальным путем. Для новых бинарных систем всю необходимую исходную информацию можно получить при экспериментальном изучении кинетики сополимеризации. Затем определяем требуемый состав сополимеров (x), исходную концентрацию менее активного второго мономера ($c_{M_2}^0$) необходимое время синтеза (t). Далее уравнение (9) позволяет рассчитать изменение концентрации первого более активного мономера (Δc_{M_1}) для получения сополимера с заданным составом и структурой.

Заключение

На базе основных положений теории кинетики бинарной сополимеризации, закона действующих масс и метода наименьших квадратов получена рабочая формула, определяющая зависимость дозировки менее активного сомономера во времени с учетом исходного содержания более активного сомономера, а также их констант сополимеризации.

Таким образом, используя текущее значение времени, экспериментальные или справочные величины констант сополимеризации, заданное соотношение сомономеров и начальное содержание более активного сомономера можно рассчитать последовательность введения менее активного сомономера

во времени. При этом предварительно рассчитывается эффективная константа кинетики сополимеризации на основе прологарифмированного промежуточного уравнения с использованием метода наименьших квадратов. По справочным данным была построена и проанализирована математическая модель с использованием основных понятий бинарной кинетики сополимеризации.

Компьютерная обработка полученных уравнений показала достоверность применения их в технологической практике синтеза сополимеров на основе сомономеров с существенной разницей в реакционной способности, для которых данная модель наиболее актуальна.

Литература

- 1 Янбеков М.С., Гиззатова Э.Р., Спивак С.И. Моделирование различных режимов поведения конверсии мономера в процессах радикальной полимеризации диенов // Труды Средневолжского математического общества. 2016. Т. 18. № 4. С. 159–167.
- 2 Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Фетисов А.В. Полимерные композиционные материалы. Волгоград: ВолГТУ, 2016. 96 с.
- 3 Аскадский А.А., Матсеевич Т.А. Новейшие разработки моделей и расчетных схем для количественного анализа физических свойств полимеров // Успехи физических наук. 2020. Т. 190. № 2. С. 190–210.
- 4 Gašparík M., Barčík Š., Borůvka V.I., Holeček T. Impact of thermal modification of spruce wood on screw direct withdrawal load resistance // *Bioresources*. 2015. № 11. P. 1790–1802.
- 5 Herold N., Grigsby W.J., Franich R.A., Pfriem A. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA // *Holz als Roh – und Werkstoff*. 2015. № 9. P. 73–80.
- 6 Ansari F., Skrifvars M., Berglund L. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network // *Composites Science and Technology*. 2015. № 9. P. 298–306.
- 7 Глазков С.С., Кукина О.Б., Барабаш Д.Е. Органоминеральный модификатор укрепленных цементом глинистых грунтов // Научный журнал строительства и архитектуры. 2018. № 1 (49). С. 56–64.
- 8 Глазков С.С. Стабилизация торцевой паркетной шашки с использованием эпоксидной смолы // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7 (59). С. 57–65.
- 9 Braghiorioli F.L., Cuña A., da Silva E.L., Amaral-Labat G. et al. The conversion of wood residues, using pilot-scale technologies, into porous activated biochars for supercapacitors // *Journal of Porous Materials*. 2019. doi: 10.1007/s10934-019-00823-w
- 10 Adawiah M.R.A., Zaidon A., Izreen F.N., Bakar E.S. et al. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood // *Journal of Tropical Forest Science*. 2018. № 7. P. 1013–1022.
- 11 Ruponen J., Čermák P., Rhème M., Rautkari L. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2016. № 8. P. 2461–2474.
- 12 Pereira M., Pereira J. Low-cost natural binder for particleboards production: study of manufacture conditions and stability // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2019. V. 93. doi: 10.1016/j.ijadhadh. 2019.01.019
- 13 Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Санкт-Петербург: ЦОП Профессия, 2018. 640 с.
- 14 Achilias D.S., Tsagakias I.S. Investigation of radical polymerization kinetics of poly (ethylene glycol) methacrylate hydrogels via DSC and mechanistic or isoconversional models // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. V. 134. № 2. P.1307–1315.

References

- 1 Yanbekov M.S., Gizzatova E.R., Spivak S.I. Modeling of different modes of behavior of monomer conversion in the processes of radical polymerization of dienes. Transactions of the Middle Volga Mathematical Society. 2016. vol. 18. no. 4. pp. 159–167. (in Russian).
- 2 Adamenko N.A., Agafonova G.V., Fetisov A.V. Polymer composite materials. Volgograd, VolgSTU, 2016. 96 p. (in Russian).
- 3 Askadsky A.A., Matseevich T.A. The latest development of models and calculation schemes for the quantitative analysis of the physical properties of polymers. *Physics Uspekhi*. 2020. vol. 190. no. 2. pp. 190–210. (in Russian).
- 4 Gašparík M., Barčík Š., Borůvka V.I., Holeček T. Impact of thermal modification of spruce wood on screw direct withdrawal load resistance. *Bioresources*. 2015. no. 11. pp. 1790–1802.
- 5 Herold N., Grigsby W.J., Franich R.A., Pfriem A. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA. *Holz als Roh – und Werkstoff*. 2015. no. 9. pp. 73–80.
- 6 Ansari F., Skrifvars M., Berglund L. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network. *Composites Science and Technology*. 2015. no. 9. pp. 298–306.
- 7 Glazkov S.S., Kukina O.B., Barabash D.E. Organomineral modifier of cement-reinforced clay soils. *Scientific journal of construction and architecture*. 2018. no. 1 (49). pp. 56–64. (in Russian).

- 8 Glazkov S.S. Stabilization of the end of a parquet block using epoxy resin. Engineering-Construction Journal. 2015. no. 7 (59). pp. 57–65. (in Russian).
- 9 Braghiroli F.L., Cuña A., da Silva E.L., Amaral-Labat G. et al. The conversion of wood residues, using pilot-scale technologies, into porous activated biochars for supercapacitors. Journal of Porous Materials. 2019. doi: 10.1007/s10934-019-00823w
- 10 Adawiah M.R.A., Zaidon A., Izreen F.N., Bakar E.S. et al. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood. Journal of Tropical Forest Science. 2018. no. 7. pp. 1013–1022.
- 11 Ruponen J., Čermák P., Rhême M., Rautkari L. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification. Journal of Adhesion Science and Technology. 2016. no. 8. pp. 2461–2474.
- 12 Pereira M., Pereira J. Low-cost natural binder for particleboards production: study of manufacture conditions and stability. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2019. vol. 93. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.019
- 13 Kerber M.L. Polymer composite materials: structure, properties, technology. St. Petersburg, TSOP Professiya, 2018. 640 p. (in Russian).
- 14 Achilias D.S., Tsagkalias I.S. Investigation of radical polymerization kinetics of poly (ethylene glycol) methacrylate hydrogels via DSC and mechanistic or isoconversional models. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. vol. 134. no. 2. pp. 1307–1315.

Сведения об авторах

Сергей С. Глазков д.т.н., профессор, кафедра химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж, 394006, Россия, glazkov@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-3457-6118>

Дмитрий С. Глазков студент, строительный факультет, Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж, 394006, Россия, glazkov.mitia@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-6116-3300>

Владимир А. Козлов д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра строительной механики, Воронежский государственный технический, ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж, 394006, Россия, v.a.kozlov1@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-0350-5066>

Юрий Ф. Шутин д.т.н., профессор, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, shurf7@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-3100-9844>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Sergey S. Glazkov Dr. Sci. (Engin.), professor, chemistry and chemical technology of materials department, Voronezh State Technical University, st. 20-letiya Oktyabrya, 84, Voronezh, 394006, Russia, glazkov@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-3457-6118>

Dmitriy S. Glazkov student, Faculty of Civil Engineering, Voronezh State Technical University, st. 20-letiya Oktyabrya, 84, Voronezh, 394006, Russia, glazkov.mitia@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-6116-3300>

Valdimir A. Kozlov Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor, head of department, building mechanics department, Voronezh State Technical University, st. 20-letiya Oktyabrya, 84, Voronezh, 394006, Russia, v.a.kozlov1@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-0350-5066>

Yuriy F. Shutin Dr. Sci. (Engin.), technology of organic compounds, polymer processing and technosphere safety department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution av., 19, Voronezh, 394036, Russia, shurf7@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-3100-9844>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 13/02/2020	После редакции 21/02/2020	Принята в печать 02/03/2020
Received 13/02/2020	Accepted in revised 21/02/2020	Accepted 02/03/2020