

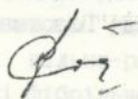
ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЛЕГКОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ  
УКРАЇНИ

На правах рукопису

УДК: 519.711.3.65.018.2.678.54

**СТАТЮХА Ольга Генадіївна**

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ  
ВИРОБНИЦТВА СОПОЛІМЕРУ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА СТИРОЛУ**



Спеціальність 05.17.06 - Технологія отримання і переробки  
полімерних та композиційних мате-  
ріалів

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ - 1996



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному Технічному Університеті України "Київський Політехнічний Інститут" та в Монреальському Політехнічному Інституті (Канада).

Наукові керівники:

доктор технічних наук, професор Скрипник Ю.А.  
професор П.Ватай

Офіційні опоненти:

1. Академік НАН України, доктор хімічних наук, професор Ліпатов Ю.С.
2. Доктор технічних наук, професор Вознесенський В.А.

Провідне підприємство:

УкрНДІ "Пластмаш", м.Київ

Захист відбудеться 14 травня 1996р. о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 01.17.06 при Державній академії легкої промисловості України за адресою: 252011, м.Київ, вул. Немировича-Данченко 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державної академії легкої промисловості України за адресою: 252011, м.Київ, вул. Немировича-Данченко 2.

Автореферат розісланий 13 квітня 1996р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради,

кандидат технічних наук, доцент

Шостак Т.С.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

**Актуальність роботи.** Целюлоза, як сировина, досить широко вживається завдяки своїй дешевизні та тому, що її ресурси відновлюються. Проблема надання целюлозі нових властивостей, та створення нових матеріалів на її основі, знаходяться в центрі уваги багатьох науково-виробничих колективів розвинутих країн.

Для досягнення таких покращень глибоко вивчається фізична та хімічна структура целюлози, її спроможність до реакції з іншими речовинами. Серед багатьох засобів модифікації целюлози відзначається метод прищепленої полімеризації для поєднання синтетичного полімеру та целюлози, що дозволяє отримати стабільний, стійкий до багатьох руйнуючих впливів матеріал з новими властивостями без пошкодження інших бажаних властивостей компонентів.

Вільно-радикальний механізм сополімеризації целюлози та стиролу було обрано як найбільш вивчаємий та перспективний. Мономер стиролу було обрано через його розповсюдженість та реакційну спроможність. Методи ініціації були обрані з точки зору отримання і подальшого вивчення певних властивостей матеріалу: поверхневої густини сополімеру та молекулярно-масового розподілу прищепленого полімеру. Фізико-хімія утворення вільно-радикальних центрів на молекулі целюлози та в середині фібрильної структури вивчена досить добре. Однак, дослідження всієї системи процесів в технології синтезу сополімеру та знаходження оптимальних умов прищеплення є виключно актуальними для практичної реалізації досягнень хіміків. Сучасний підхід до вивчення виробництва нових матеріалів, а також дослідження зв'язків між складом, структурою та властивостями цих матеріалів базується на використанні статистичних концепцій, особливо експериментально-статистичних моделей, що довело свою ефективність в багатьох галузях науки та промисловості. Використання імовірно-статистичних концепцій аналізу та оптимізації для виробництва модифікованої целюлози відкриває нові перспективи в проектуванні технології, яка поєднує системний підхід, алгоритмізований експеримент та математичне моделювання з використанням комп'ютерних засобів.

Принципово нова матеріаловідча та технологічна інформація може бути отримана за допомогою статистичного аналізу такої характеристики синтезованого матеріалу, як молекулярно-масовий розподіл.

В зв'язку з цим задачі математичного моделювання та оптимізації процесів виробництва сополімеру целюлоза/стирол на базі експериментально-статистичного моделювання є актуальною.

Робота проводилась відповідно комплексній цільовій науково-технічній програмі 7.6 "Комп'ютерне матеріалоознавство та інформатизація отримання нових сполук та матеріалів", затверджені постановою ГКНТ України, планом реалізації сумісних досліджень за угодою між Монреальським Політехнічним Інститутом і КНІ, та контрактом з компанією PAPRICAN, Канада.

**Мета роботи.** Дослідження процесів отримання модифікованої целюлози використовуючи прищеплену полімерізацію за вільнорадикальним механізмом при ініціації реакції коронним розрядом та  $\text{Ce}^{+4}$ -іонним методом.

Математичне моделювання головних процесів виробництва сополімеру, пошук оптимальних рецептурно-технологічних умов процесу та розробка технології.

**Наукова новизна.** На основі експериментально-статистичних концепцій розроблено засіб проектування рецептурно-технологічних умов виробництва прищеплених сополімерів на основі целюлози та стиролу.

Виявлено фізико-хімічні особливості отриманих матеріалів-сополімерів целюлози та стиролу.

Розроблено систему експериментально-статистичних моделей для процесів сополімерізації целюлоза/стирол за фізичним та хімічним методами ініціації. Визначено технологічні рекомендації до вибору оптимального складу реакційної суміші та технологічного режиму виробництва сополімеру за його максимальним виходом.

Розроблено математичні моделі, які пов'язують статистичні характеристики молекулярно-масового розподілу із сумішними та технологічними факторами процесу сополімерізації.

Отримано результати імітаційного експерименту, які визначають оптимальний рецептурно-технологічний компроміс молекулярної маси та однорідності молекулярно-масового розподілу прищепленого полімеру.

**Практична цінність.** Розроблена методологія та результати досліджень дозволили виробити рекомендації до вибору оптимальних рецептурно-технологічних умов виробництва матеріалу на базі целюлози та стиролу для його подальшого вживання як компатибілізуючого додатку до композитної системи целюлоза/стирол. Запропо-

новано технологічну схему та розраховано її матеріальний баланс. Нові матеріали та технологічні рекомендації були передані в компанію PAPRICAN (Канада) та на ВО "Радикал". Результати роботи використовуються також в навчальному процесі Ecole Polytechnique (Монреаль, Канада) та Київському Політехнічному Інституті.

**Апробація роботи.** Результати роботи доповідались та обговорювались на семінарі CRASP (Centre de Recherche Applique sur les Polymeres, Montreal, Canada, 1993), Міжнародному семінарі "Експериментально-статистичне моделювання в комп'ютерному матеріалознавстві" (Одеса, 1993), XIII Європейській Конференції "Хімія поверхні" (Київ, 1994), Міждержавному семінарі "Моделювання в матеріалознавстві" (Одеса, 1995).

**Публікації.** Основні результати викладено в 5-х публікаціях.

Результати роботи також були використані в курсах лекцій "Planned Experimentation and Analysis in the scientific and industry investigations" (Ecole Polytechnique, Canada), "Теорія та практика експерименту" (КПІ, ХТФ), при виконанні лабораторних та курсових робіт з планування експерименту та дипломному проектуванні студентами спеціальності "Хімічна інженерія та комп'ютерна хімія" (КПІ).

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 4-х розділів, висновку, описку використаної літератури (102 найменування) та додатків. Зміст роботи викладено на 119 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 42 рисунками та 12 таблицями.

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета роботи, наукова новизна результатів та їх практична значність.

В першому розділі оцінюється сучасний стан проблеми модифікації целюлози, виділяється метод прищепленої полімерізації, як один з найбільш перспективних, та методи формування вільних радикалів на молекулі целюлози: коронний розряд та  $\text{Ce}^{+4}$ -іонний метод. Формуються задачі дослідження на базі експериментально-статистичних концепцій моделювання та оптимізації.

В другому розділі наведені результати досліджень процесу сополімерізації при обробці целюлози коронним розрядом та результати дослідження властивостей сополімеру; а також знайдені оптимальними умови отримання сополімеру за критерієм: поверхнева густина.

В третьому розділі наведені результати експериментального та обчислювального дослідження процесу сополімерізації целюлози та стиролу, ініційованого в присутності іону  $\text{Ce}^{+4}$  за показниками виходу сополімеру.

В четвертому розділі наведені результати досліджень сополімеру на основі отриманих молекулярно-масових розподілів ланцюгів полістиролу та розроблена технологічна схема виробництва сополімеру.

В додатках наведені деякі інформативно-експериментальні результати фізичного та обчислювального експерименту для процесу сополімерізації целюлози та стиролу, дані про використані алгоритми та комп'ютерні програми, опис деяких моделюючих систем, акт впровадження результатів роботи.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

**Проблеми модифікації целюлози.** В одній чи іншій формі, целюлоза є найбільш розповсюджена в природі органічна сполука, оскільки вона формує структуру всіх вищих рослин. Дякуючи низькій вартості, хімічній стійкості та можливості убирати вологу, целюлоза широко вживається в промисловості. Для того, щоб позбутися недоліків целюлозних фібріл (низька розчинність, погана стійкість пошмаканню, деструкуючому впливу та гниттю, недолік термопластичності та фізико-хімічної сумісності), існують різні методи її модифікації.

Порівняно з іншими методами модифікації метод прищепленої полімерізації має багато інженерних та економічних переваг, таких як висока стабільність продукту, збереження гігієнічних властивостей целюлози (особливо повітропроводності), простота синтезу та економічність процесу за рахунок використання невеликої кількості мономеру в водному середовищі.

Як матеріал для прищеплення, яким його було обрано, мономер стирол здатний до полімерізації з отриманням високомолекулярних полімерів з добрими механічними властивостями.

Формування радикальних центрів на поверхні целюлози та всередині її фібрильної структури, як відомо, залежить від методу ініціації таких центрів.

Як метод фізичної ініціації було обрано метод обробки поверхні полімеру плазмою (корона-розряд). Внаслідок дії розряду на поверхні матеріалу що обробляється іде формування кисневих частин, що веде до посилення полярності, послабленню повер-

хнього натягу та покращанню адгезивних зв'язків.

Як хімічний ініціатор, було обрано комплексну сіль іону  $\text{Ce}^{+4}$  - церій аммоній нітрат, використання якої обумовлює високу ефективність та ступень прищеплення в поєднанні з відносно низьким рівнем гомополімеризації в реакційному середовищі. Технологія методу базується на тому факті, що целюлоза, окислюючись під впливом іону церію  $\text{Ce}^{+4}$ , формує на своєму ланцюгу вільні радикали, які здібні ініціювати сополімеризацію. Відомо, що присутність в композитних матеріалах певної кількості відповідно обраних прищеплених полімерів, може до певної міри пом'якшити недоліки, які властиві композитним матеріалам: високий межповерхній натяг та слабка адгезія між компонентами. Властивість сополімерів покращувати характеристики міцності композитів є, за загальноприйнятим поглядом, результатом альтерації міжповерхньової ситуації. Доведено, що компатибілізуючі властивості прищеплених полімерів залежать від молекулярної маси їх сегментів.

З позиції досягнення найкращих характеристик нового матеріалу, та через складність опису кінетики процесу сополімеризації, методам експериментально-статистичного моделювання була видана перевага.

**Процес прищепленої сополімеризації целюлоза/стирол, ініційований коронним розрядом.** Як можна бачити на рис.1, тех-

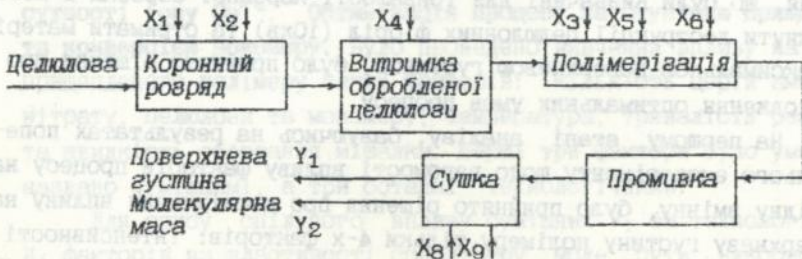


Рис. 1. Послідовність процесів виробництва сополімеру при ініціації коронним розрядом.

нологія виробництва сополімеру при ініціації коронним розрядом, характеризується 9-ма факторами, амінуючі які можна отримати різні властивості сополімеру, особливо поверхневу густину ( $Y_1$ , г/м) та середню молекулярну масу ( $Y_2$ ). На першому етапі досліджень вивчався вплив основних факторів на поверхневу густину сополімеру для отримання середніх значень та інтервалів амінення таких факторів, як:  $X_1$  - інтенсивність впливу

(ток, мА),  $X_2$  - час обробки (сек),  $X_3$  - температура ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $X_4$  - час інкубації (хв),  $X_5$  - співвідношення вода/стирол в суміші,  $X_6$  - тривалість полімеризації (хв),  $X_7$  - тривалість промивки (хв),  $X_8$  - тривалість сушки (год),  $X_9$  - температура сушки ( $^{\circ}\text{C}$ ).

В першій серії експериментів досліджувався вплив інтенсивності обробки целюлози коронним розрядом на поверхневу густину формуючогося прищепленого полімеру. Відзначено, що при зростанні інтенсивності обробки коронним розрядом зростає також ступінь прищеплення стиролю.

Результати другої серії експериментів подані у вигляді однофакторної залежності побудованої для поверхневої густини зразків, як функції часу обробки коронним розрядом. Для першої серії експерименту, що проводилась при температурі оточуючого середовища  $25^{\circ}\text{C}$  та зміни часу інкубації обробленої целюлози від 1-ї хвилини до 1-ї доби, спостерігалось поступове зменшення поверхневої густини прищепленого полімеру після 2-х хвилинного періоду інкубації для часу полімеризації 78 хвилин.

Друга серія експериментів (при фіксованій температурі та часу інкубації:  $56^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  та 2 хвилини відповідно) продемонструвала поступове зростання рівню поверхневої густини прищепленого полімеру при зростанні температури реакції, тривалості коронної обробки та тривалості сополімеризації. Приймаючи до уваги обмеження, що були визначені для тривалості коронної обробки з метою уникнути деструкції целюлозних фібрил (10хв) та отримати матеріал з максимальною поверхневою густиною, було прийнято рішення про знаходження оптимальних умов процесу.

На першому етапі аналізу, базуючись на результатах попереднього експерименту щодо вагомості впливу факторів процесу на вихідну змінну, було прийнято рішення про дослідження впливу на поверхневу густину полімеру тільки 4-х факторів: інтенсивності та тривалості обробки целюлози в установці коронного розряду ( $X_1$  та  $X_2$ ), температури та тривалості полімеризації ( $X_3, X_6$ ) при інших стабілізованих факторах.

Планування експерименту здійснювалось за схемою дрібного факторного експерименту  $2^{3-1}$  з двома контрольними дослідженнями, причому один з них знаходився за межами гіперкубу планування.

Була отримана слідуєча сукупність математичних моделей для різної тривалості полімеризації:  $X_6=25, 50, 78, 150, 250$  хв.:

$$\hat{Y}_{11} = 3.31 + 0.56X_1 - 0.56X_2 + 0.81X_3;$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{12} &= 4.48 + 0.78X_1 - 0.23X_2 + 1.53X_3; \\ \hat{Y}_{13} &= 6.33 + 1.23X_1 - 0.08X_2 + 2.48X_3; \\ \hat{Y}_{14} &= 11.27 + 2.72X_1 - 0.52X_2 + 4.47X_3; \\ \hat{Y}_{15} &= 15.5 + 3.18X_1 - 0.24X_2 + 6.4X_3. \end{aligned} \quad (1)$$

За допомогою оптимізаційної процедури було знайдено, що найкращі умови для отримання сополімеру з максимальною поверхневою густиною, будуть на межі експериментальної області, тобто в досліді з координатами:  $X_1$ -20мА,  $X_2$ -1Бсек,  $X_3$ -60°C та при тривалості реакції сополімеризації 250хв. Для аналізу зформованої полімерної плівки, яка покриває целюлозу, зразок сополімеру був обстежений під електронним мікроскопом. З обстеження виглядає, що на зовнішній поверхні целюлози змін не відбувається і окремі сегменти полістиролу є відсутні. Таким чином, можна зробити висновок, що прищеплений полістирол зформувався у вигляді плівки на волокнах целюлози.

Проведене фізико-хімічне дослідження властивостей сополімеру целюлоза/стирол показало, що запропонована технологія модифікації целюлози коронним розрядом, реалізована за отриманих оптимальних умов, обумовлює формування на целюлозі полімерної плівки з поверхневою густиною 25 г\м<sup>2</sup>. При цьому молекулярна маса прищепленого полімеру не перевищує  $1 \times 10^5$ .

**Процес сополімеризації целюлоза/стирол, ініційований в присутності іону  $Ce^{+4}$ . Оптимізація процесу за ступінню прищеплення та конверсіїю мономеру.** Було проведено вивчення впливу на вихід прищепленого полімеру таких факторів: кількість церій амоній нітрату, целюлози та мономеру; температура, тривалість реакції та швидкість обертання мішалки. Перші три фактори було умовно названо сумішними, а три останні- технологічними.

Для опису спільного впливу сумішних  $V_i$  та технологічних  $X_j$  факторів на властивості сополімеру може бути використана комплексна експериментально-статистична модель, яка отримується, наприклад, перемноженням поліномів. Така модель може бути записана у вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{Y} &= (\sum_i A_i V_i + \sum_{i,j} A_{ij} V_i V_j + \dots) + (\sum_{i,j} B_{ij} X_i X_j + \sum_i B_{ii} X_i^2) + \\ &+ (\sum_{i,j} C_{ij} V_i X_j + \sum_i C_{ii} V_i X_i + \dots) + E_{\text{оп}}. \end{aligned} \quad (2)$$

1-й блок моделі окреслює багатокomпонентну систему; 2-й - ступінь нелінійності по відношенню до впливу технологічних

факторів на властивості за будь яких фіксованих параметрів суміші; 3-й блок є найбільш важливим, оскільки відображає синергію між концентраціями компонентів суміші та технологічними факторами. Надмірна кількість одного з компонентів суміші (вода) дозволяє трансформувати систему "суміш-властивість" у систему "технологія-властивість", якщо прийняти за фактори їх відношення до кількості реакційної води. Таким чином, кількість експериментів було зменшено та з'явилась можливість використати метод найменших квадратів, поєднаний з D-оптимальним планом. Були обрані наступні фактори та рівні їх змінення:  $V_1$ -кількість целюлози в реакційній суміші ( $2.5\text{гр} < V_1 < 6\text{гр}$ );  $V_2$ -кількість ініціатору ( $0.07\text{гр} < V_2 < 0.7\text{гр}$ );  $V_3$ -кількість стиролу ( $10\text{мл} < V_3 < 40\text{мл}$ );  $X_4$ -температура реакції ( $30^\circ\text{C} < X_4 < 60^\circ\text{C}$ );  $X_5$  - тривалість реакції ( $60\text{хв} < X_5 < 420\text{хв}$ );  $X_6$ -швидкість обертання мішалки ( $8\text{об/хв} < X_6 < 300\text{об/хв}$ ). Кількість води для кожного експерименту є постійною величиною, яка дорівнює 350мл.

Табл. 2 Коефіцієнти моделей для параметрів процесу сополімерізації

| Коеф-ти   | $Y_1$  | $Y_2$  | $Y_3$  | $Y_4$ |
|-----------|--------|--------|--------|-------|
| $b_0$     | 40     | 43,99  | 11     | 7,3   |
| $V_1$     | -9,68  | -4,76  | -0,38  | 1,06  |
| $V_2$     | -3,82  | 1,61   | 0,18   | 0,97  |
| $V_3$     | 7,13   | 1,61   | -5,94  | -4,21 |
| $X_4$     | 20,68  | 34,02  | 7,91   | 6,28  |
| $X_5$     | 15,93  | 20,79  | 2,11   | -1,65 |
| $X_6$     | 4,77   | 11,91  | 3,91   | 4,39  |
| $V_1 V_2$ | 3,12   | 8,95   | -1,46  | -1,29 |
| $V_1 V_3$ | 4,64   | -0,27  | -2,39  | -2,26 |
| $V_2 V_3$ | -2,53  | -2,51  | 0,49   | 1,45  |
| $V_1 X_4$ | -9,34  | -11,95 | -6,65  | -5,45 |
| $V_1 X_5$ | 0,92   | 13,34  | 5,61   | 6,36  |
| $V_1 X_6$ | -2,84  | -2,61  | -0,51  | 0,65  |
| $V_2 X_4$ | 4,41   | 6,63   | -4,05  | -1,58 |
| $V_2 X_5$ | 1,37   | -2,42  | 2,05   | 3,24  |
| $V_2 X_6$ | 1,62   | 10,38  | 3,12   | 1,11  |
| $V_3 X_4$ | 0,94   | 5,78   | -2,19  | -1,54 |
| $V_3 X_5$ | 4,7    | 4,53   | 4,41   | 4,32  |
| $V_3 X_6$ | 0,67   | -0,99  | -5,19  | -5,07 |
| $X_4 X_5$ | 6,25   | 23,19  | 1,54   | -3,01 |
| $X_4 X_6$ | 7,1    | 1,24   | 5,26   | 7,52  |
| $X_5 X_6$ | 0,94   | -1,24  | -6,07  | -6,07 |
| $V_1^2$   | -15,04 | -11,34 | -5,26  | -2,86 |
| $V_2^2$   | -38,69 | -17,89 | -12,37 | -9,61 |
| $V_3^2$   | 71,83  | 0,65   | 25,33  | 16,64 |
| $X_4^2$   | -15,16 | -3,74  | -2,59  | -1,75 |
| $X_5^2$   | 2,49   | -2,29  | 9,15   | 6,79  |
| $X_6^2$   | 23,78  | 2,21   | -9,53  | -5,74 |

Табл. 1 D-оптимальний план експерименту

| N                | $V_1$ | $V_2$ | $V_3$ | $X_4$ | $X_5$ | $X_6$ |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1                | 1     | -1    | -1    | 0     | 1     | 1     |
| 2                | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     | -1    |
| 3                | 0     | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    |
| 4                | -1    | 1     | 1     | 0     | -1    | 1     |
| 5                | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 6                | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 7                | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | 1     |
| 8                | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     |
| 9                | -1    | 1     | 1     | 1     | 0     | -1    |
| 10               | 0     | 1     | -1    | 1     | 0     | -1    |
| 11               | -1    | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    |
| 12               | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    |
| 13               | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | -1    |
| 14               | 0     | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    |
| 15               | -1    | 0     | 1     | -1    | 1     | 1     |
| 16               | 1     | 0     | 1     | 1     | -1    | -1    |
| 17               | 1     | 0     | -1    | -1    | 1     | -1    |
| 18               | -1    | -1    | 0     | 1     | 1     | 1     |
| 19               | 1     | 1     | 0     | -1    | -1    | 1     |
| 20               | -1    | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     |
| 21               | 1     | 1     | 1     | 0     | 1     | -1    |
| 22               | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    |
| 23               | -1    | -1    | 1     | 1     | 0     | 1     |
| 24               | -1    | 1     | -1    | 1     | 0     | 1     |
| 25               | 1     | -1    | -1    | 1     | 0     | -1    |
| 26               | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 0     |
| 27               | 1     | 1     | 1     | -1    | 1     | 0     |
| 28               | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    | -1    |
| Контрольні точки |       |       |       |       |       |       |
| 29               | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | 0     |
| 30               | 0     | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    |

В табл.1 наведено D-оптимальний план експерименту, запропонований для перелічених вище умов. Два перевірочні та два повторні експерименти було проведено для статистичного аналізу (адекватність моделей та значність їх коефіцієнтів).

Існує множина характеристик сополімеру. В роботі були використані чотири найбільш розповсюджені -  $Y_1$  - уявлена ступінь прищеплення (вагове відношення прищепленого полімеру до целюлози),  $Y_2$  - справжня ступінь прищеплення (вагове відношення прищепленого полімеру до прищепленої целюлози),  $Y_3$  - сукупна конверсія мономеру в полімер та  $Y_4$  - мономерна фракція, яка сформувала прищеплений полімер. За всіма показниками із допомогою комп'ютерної системи MIORIT були отримані математичні моделі (коефіцієнти моделей по  $Y_1$  та  $Y_2$  наведені в табл.2). Вже однофакторний аналіз, проведений з метою оцінки впливу сумішних та технологічних факторів, дозволив отримати цікаві результати. Так, наприклад, був відмічений позитивний вплив температури та тривалості реакції на вихід продукту: інтервал максимальних значень для ступеню прищеплення окреслюється вузьким діапазоном значень концентрації іону  $Ce^{+4}$ . Очевидно, що порівняння результатів однофакторного аналізу по всім чотирьом показникам процесу буде цікавим для більш глибокого вивчення фізико-хімічних явищ процесу сополімеризації.

Послідовний трьохфакторний аналіз поширив уявлення про процес та дозволив підкреслити області факторного простіру, де з високим ступенем імовірності може існувати як оптимальний склад, так і оптимальний режим процесу.

Задача оптимізації формально була подана у вигляді:

$$F^*(X) = \max_{X} F(X), \quad (3)$$

де  $F(X)$  - нелінійна функція факторів (модель), фактори  $X = \{X_1 \dots X_n\}$  визначають області пошуку оптимуму (гіперкуб). Для реалізації процедури оптимізації використовувався метод Бокса. Враховуючи, що процес характеризується чотирма показниками, компроміс знаходився а використанням функції бажаності Харрінгтона. Серед значень узагальненої функції бажаності

$D_n > 0.42$  було запропоновано певну кількість складів та режимів. Серед них найбільш переважливими були ті, які забезпечують максимум конверсії вже після однієї години реакції та не потребують високої концентрації мономеру. Знайдені умови були підтверджені експериментально.

#### Дослідження молекулярної маси прищепленого полімеру.

Одним із засобів вживання прищепленого полімеру є його використання як компатибілізуючого додатку в полімерних композитних матеріалах. Дослідники відмітили, що компатибілізуючий ефект прищепленого полімеру з'являється, коли молекулярна маса сегментів композиту менша, чи порівняна до молекулярної маси відповідних сегментів сополімеру. Якщо молекулярна маса гомополімеру композиту більша ніж у відповідного сегменту прищепленого полімеру, тоді перший формує окрему фазу і не розчинюється в доменах прищепленого сополімеру. Очевидно, що повинна існувати оптимальна молекулярна маса сегментів сополімеру, яка обумовить високий компатибілізуючий ефект. Останній мабуть залежить від кількості прищеплених ланцюгів на певну кількість целюлози, довжини прищеплених ланцюгів, полідисперсності та інших показників, які можна оцінити посередньо за допомогою статистичного аналізу кривої розподілу молекулярної маси. Знання статистичних характеристик молекулярно-масового розподілу та особливо їх зв'язок з умовами отримання компатибілізатора дозволить активно формувати його властивості.

Для кожного рядка D-оптимального плану зразки полімеру вивчалися за допомогою гель-проникаючої хроматографії. За існуючою методикою були розраховані середньо-числова молекулярна маса ( $\bar{M}_n$ ) та середньо-вагова молекулярна маса ( $\bar{M}_w$ ), а також, як і раніше, була отримана математична модель, яка зв'язує молекулярну масу прищепленого полімеру, сумішні та технологічні фактори у вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{Y}(\bar{M}_n) = & 446562.1 - 17893.8V_1 + 24283.1V_2 - 31540.4V_3 - \\ & - 30861.4X_4 + 30128.1X_5 - 46639.0X_6 - 30861.4V_1V_2 + \\ & + 11015.6V_1V_3 + 3022.3V_1X_4 - 2970.2V_1X_5 + 17776.4V_1X_6 - \\ & - 24486.7V_2V_3 + 12769V_2X_4 + 244.2V_2X_5 - 12842.9V_2X_6 - \\ & - 8000.2V_3X_4 - 31981.8V_3X_5 + 2388.8V_3X_6 + 26457.7X_4X_5 - \\ & - 13230.9X_4X_6 - 45028.2X_5X_6 - 46001.6V_1^2 - 70731.8V_2^2 + \\ & + 4426.3V_3^2 - 25377.0X_4^2 - 44765.9X_5^2 + 72616.6X_6^2. \end{aligned} \quad (4)$$

За допомогою імітаційного моделювання (частина його результатів - на рис.2), та розрахункового пошуку було знайдено

оптимальне значення  $\bar{M}_n=4.9 \cdot 10^5$ , яке було експериментально перевірено ( $\bar{M}_n$  експ.  $\approx 3.64 \cdot 10^5$ ).

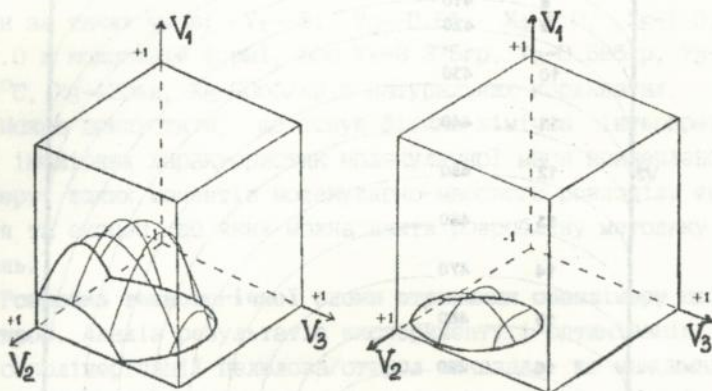


Рис.2 Поверхні відгуку для двох значень молекулярної маси прищепленого полімеру при варіації групою сумішних факторів (рух до точки оптимуму);  $V_1, V_2, V_3$  - кількість стиролу, каталізатора та целюлози в реакторі.

Таким чином, знайдені значення сумішних та технологічних факторів ( $V_1=3.44$ гр,  $V_2=0.53$ гр,  $V_3=10$ мл,  $X_4=60^\circ\text{C}$ ,  $X_5=420$ хв,  $X_6=800$ б/хв) забезпечують високе значення молекулярної маси прищепленого полімеру в сополімері целюлоза\стирол, як в можливому компатибілізуючому матеріалі для системи "целюлоза-стирол".

Вадля більш глибокої інтерпретації результатів було вирішено розрахувати імовірні характеристики молекулярно-масового розподілу, таких як дисперсія, середньоквадратичне відхилення, асиметрія, ексцес.

Була досконало вивчена одна з важливіших статистичних характеристик молекулярно-масового розподілу - середньоквадратичне відхилення (СКВ). Як відомо, з цим показником можна пов'язати характеристику полідисперсності структури сополімеру. Очевидно, що мінімальне СКВ має відповідати більш однорідній структурі і, навпаки, максимальне СКВ буде свідчити про більший розкид молекулярних мас прищеплених ланцюгів полімеру, тобто про неоднорідність полімерної структури. На рис.3 представлено аналіз СКВ для двох факторів:  $V_1$  та  $V_3$  (концентрація целюлози та мономеру відповідно).

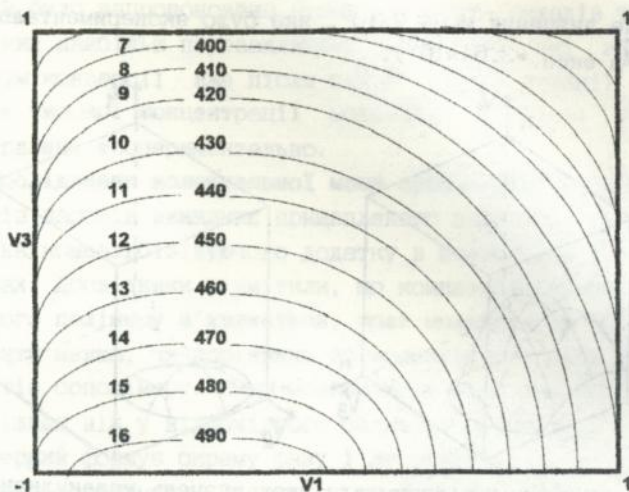


Рис. 3 Ізолінії функції відгуку молекулярно-масового розподілу для концентрацій целюлози та мономеру ( $V_2=0.44$ ,  $X_4=1$ ,  $X_5=1$ ,  $X_6=-1$ )

Табл. 3 Значення факторів  $X_1$  та  $X_3$  для ізолінії N16 (молекулярна маса дорівнює  $4.9 \cdot 10^5$ )

| N  | $X_1$ | $X_3$ | S     |
|----|-------|-------|-------|
| 1  | -0,9  | -1    | 23,18 |
| 2  | -0,8  | -0,92 | 22,57 |
| 3  | -0,7  | -0,86 | 22,19 |
| 4  | -0,6  | -0,83 | 22,09 |
| 5  | -0,5  | -0,81 | 22,05 |
| 6  | -0,4  | -0,81 | 22,19 |
| 7  | -0,3  | -0,83 | 22,46 |
| 8  | -0,2  | -0,87 | 22,86 |
| 9  | -0,1  | -0,91 | 23,72 |
| 10 | 0     | -1    | 23,95 |

Методика анаходження  $\min$  СКВ (тобто максимум однорідності) та  $\max \bar{M}_n$  (або заданого значення  $\bar{M}_n$ ) виглядає слідуючим чи ном. Були побудовані ізолінії молекулярної маси в двофакторному просторі при інших стабільних факторах. Рівні стабілізації були обрані в точці оптимуму (максимум молекулярної маси, визначеної раніше).

На ізолінії, розташованій поруч з точкою максимуму молекулярної маси ( $\bar{M}_n=4.9 \cdot 10^5$ ) були обрані точки, для кожної з яких були знайдені координати  $V_1$  та  $V_3$ , які використовувались для пошуку мінімуму СКВ (координати  $V_1, V_3$  для точки 5 таблиці дають  $\min$  СКВ). Таким чином, сополімер з найбільшою молекулярною ма-

сою ( $\bar{M}_n=4.9 \cdot 10^5$ ) та найменшим СКВ, що відповідає його найбільш однорідній структурі, можна в високому ступені ймовірності отримати за таких умов:  $V_1=5$ ,  $V_3=0.81$ ,  $X_4=1.0$ ,  $X_5=1.0$ ,  $X_6=1.0$  в кодованій формі, або  $V_1=3.375$ гр,  $V_2=0.586$ гр,  $V_3=12.85$ мл,  $X_4=60^\circ\text{C}$ ,  $X_5=420$ хв,  $X_6=80$ об/хв в натуральних координатах.

Можна припустити, що існує фізико-хімічна інтерпретація інших ймовірних характеристик молекулярної маси прищепленого полімеру- таких моментів молекулярно-масового розподілу як асиметрія та ексцес, до яких можна вжити розроблену методику досліджень.

**Розробка технологічної схеми отримання сополімеру целюлоза/стирол.** Аналіз результатів експерименту і оптимізація процесу сополімерізації целюлоза/стирол показав, що максимальний вихід сополімеру із максимальною молекулярною масою прищепленого полімеру забезпечується за використанням методу  $\text{Ce}^{+4}$ -іон каталітичної сополімерізації в середовищі  $\text{N}_2$ . Цей метод був взятий, як базовий при розробці технології отримання сополімеру целюлоза/стирол на експериментально-промисловій установці.

У технологічну схему були закладені наступні основні принципи:

1. Процес здійснюється за надлишку мономеру (стиролу), забезпечуючого максимальну повноту використання целюлози і отримання полімеру з досить великою молекулярною масою.

2. У вузлі підготовки сировинних компонентів (сховисько сировини  $\rightarrow$  мірники  $\rightarrow$  тіпальна машина  $\rightarrow$  Z-образний змішувач  $\rightarrow$  сополімерізатор) закладені принципи подавання, підготовки та ефективного змішування реагуючих компонентів, забезпечуючих повноту реакції сополімерізації.

3. Для забезпечення повноти реакції сополімерізації та скорочення довжини виробничого циклу застосовується дворівневий контакт реагуючих компонентів (змішувач-форсополімерізатор та безпосередньо реактор). Для подавання та транспортування целюлози вживається пневмотранспорт, як найбільш сприятливий в даному випадку.

4. Для зниження витрат і, відповідно, збитків цінних реагентів (солі церію та стирола) вживався принцип циркуляції маточного розчину (маточний розчин попередньої стадії використовується в наступній).

5. З метою повноти використання солі церію в схемі передбачено вузол окислення (сбірник-регенератор 14 - мірник  $\text{H}_2\text{O}_2$

10) для повернення церію до валентності +4.

6. Принцип циркуляції маточного розчину значно скорочує кількість стічної води та рівень її забруднення.

7. Введення до схеми вузлу промивки та обезводнювання сополімеру (нутч-фільтр → змішувач → центрифуга) дозволяє отримати готовий продукт (сополімер), без залишків гомополімеру і солі церію  $Ce^{+4}$ .

8. Використання в технології гребково-вакуумної сушарки дає можливість забезпечити ефективний процес виведення вологи при м'якому нагріві продукту ( $105^{\circ}C$ ).

9. Для забезпечення необхідного температурного режиму застосовуються апарати з оболонкою.

10. Для додаткового перемішування реагуючих компонентів, а ціллю поглиблення реакції сополімеризації і забезпечення низького рівня гомополімеризації, передбачається барботаж азотом. Застосовується інертний газ - азот для забезпечення вибухотажної безпеки.

Обране апаратне оформлення технології має забезпечити необхідний режим виробництва.

Запропонована схема отримання прищепленого сополімеру целюлози та стирулу представлена на рис.4.

#### ГОЛОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.

Головні результати роботи зводяться до наступного:

1. Вивчено вплив основних факторів процесу полімеризації при обробці целюлози коронним розрядом. Було знайдено зростання ступеню прищеплення при зростанні інтенсивності та тривалості обробки коронним розрядом. Однак, в певному інтервалі змінності інтенсивності обробки, кількість прищепленого полімеру вже не залежить від тривалості коронної обробки, що дозволяє скоротити тривалість процесу, зберігаючи максимальний ефект від прищепленої сополімеризації. Серед багатьох інших факторів, які впливають на процес сополімеризації, були відзначені також температура та тривалість сополімеризації.

2. За результатами запланованого багатофакторного експерименту були отримані лінійні адекватні математичні моделі процесу та знайдено оптимальні умови проведення експерименту, за яких поверхнева густина полімеру була б максимальною. Проведене дослідження властивостей сополімеру целюлози та стирулу (електронно-мікроскопічний аналіз) навело, що даний процес дає

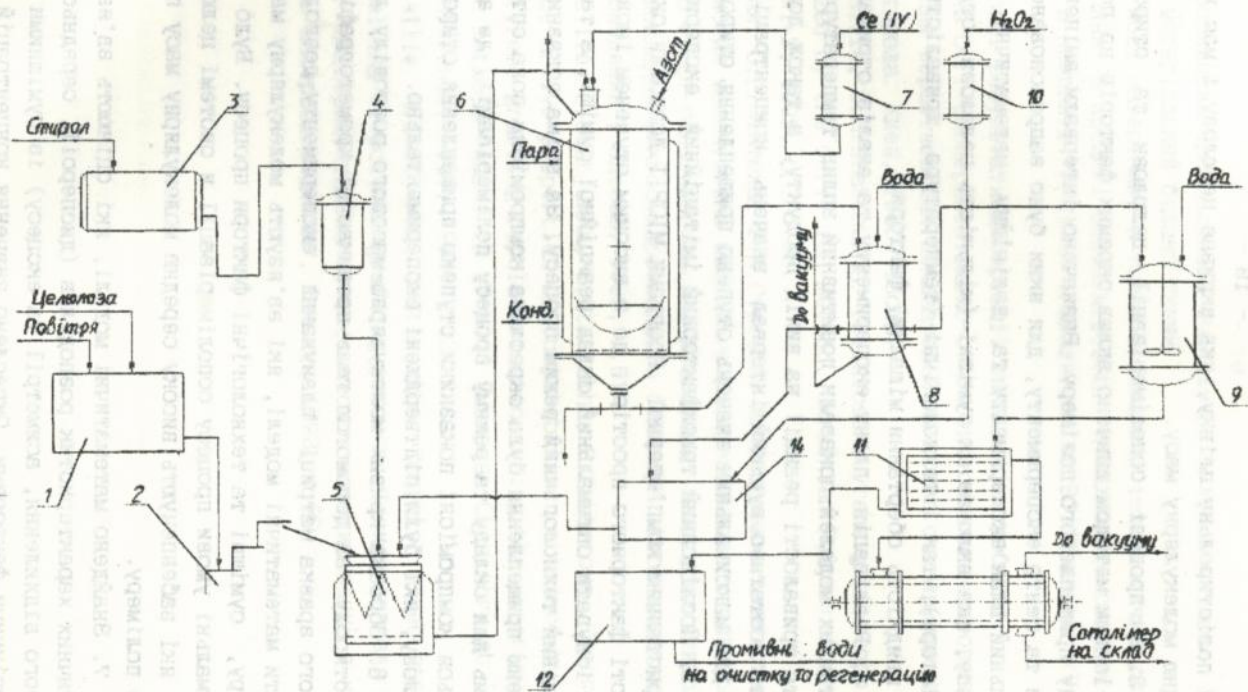


Рис. 4 Принципова схема виробництва прищепленого сополімеру целюлози та стиролу.

міцну полістирольну плівку, яка вкриває целюлозу і має низьку середню молекулярну масу.

3. В процесі сополімерізації целюлози та стиролу за  $\text{Ce}^{+4}$ -іонним методом вивчено вплив окремих факторів на показники виходу прищепленого полімеру. Визначено інтервали змінення факторів та центр експерименту, для яких було запропоновано D-оптимальний план експерименту та нелінійну математичну модель процесу, яка включає як сумішні (кількість целюлози, стиролу та ініціатору), так і технологічні (температура, тривалість реакції, швидкість обертання мішалки) фактори.

4. Реалізація плану експерименту та аналіз отриманих математичних моделей показали позитивний вплив температури реакції та тривалості реакції на вихід продукту, а також дозволила знайти достатньо вузький інтервал значень концентрації іону  $\text{Ce}^{+4}$  для максимальних значень ступеню прищеплення стиролу.

5. Послідовний трьохфакторний імітаційний експеримент з використанням комп'ютерної програми MOPIT дозволив окреслити області факторного простору, де з високим ступенем імовірності може існувати оптимальний склад реакційної суміші, а також оптимальний технологічний режим процесу. За всіма показниками ступеню прищеплення була окреслена компромісна зона оптимальних рішень для складу та режиму процесу полімерізації, де забезпечуються компромісні показники ступеню прищеплення стиролу на целюлозу, які були підтверджені експериментально.

6. Обробка кривих молекулярно-масового розподілу ланцюгів полістиролу за допомогою гел-проникаючої хроматографії для кожного зразка матриці планування експерименту дозволила отримати математичні моделі, які зв'язують молекулярну масу сополімеру, сумішні та технологічні фактори процесу. Було знайдено оптимальні умови процесу сополімерізації в системі целюлоза/стирол, які забезпечують високу середню молекулярну масу прищепленого полімеру.

7. Знайдено математичні моделі, які оцінюють зв'язок статистичних характеристик розподілів (дисперсії, середньоквадратичного відхилення, асиметрії та ексцесу) із сумішними та технологічними факторами. Окреслено значення концентрацій целюлози та мономеру в реакційній суміші, які забезпечують однорідність сополімеру з максимальною молекулярною масою.

8. Спираючись на одержані дані, розроблено технологічну

схему виробництва прищепленого сополімеру целюлоза/стирол. Розраховано матеріальний баланс схеми.

9. Нові матеріали, а також оптимальні технологічні умови їх отримання в процесі сополімеризації целюлози та стиролу були передані в компанію PAPRICAN (Канада) та на ВО "Радикал" (Україна).

Основні результати дисертації викладені в роботах:

1. Статюха О.Г. Экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация вероятностных показателей качества сополимера целлюлозы и стирола. Киев, 1995, 16стр.
2. P.Bataille, O.G.Statioukha. Cellulose/styrene graft copolymers synthesized by the ceric ion method. Ukrainian Polymer Journal, Vol.4, N1-2, 1995, pp.85-96.
3. П.Батай, О.Г.Статюха, Г.А.Статюха. Исследование статистических характеристик молекулярно-массового распределения сополимера, полученного графт-сополимеризацией в системе целлюлоза/стирол. Материалы докладов межгосударственного семинара "Моделирование в материаловедении", Одесса, 1995, с.5.
4. P.Bataille, O.Statjukha, G.Statjukha, E.Zakharova. Control of surface-active properties of compatibilizer obtained by cellulose/styrene grafting copolymerization using the experimental statistic methods. Abstracts of XIII European Chemistry at Interfaces Conference, Kiev, 1994, p.12
5. P.Bataille, G.Statjukha, O.Statjukha. Computer aided stochastic modelling of polymer-grafting process. Тезиси доклада Межд. семинара "Экспериментально-статистическое моделирование в компьютерном материаловедении", Одесса, 1993, с.30

**Аннотация.**

Статюха О.Г. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения сополимеров на основе целлюлозы и стирола. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук, рукопись, 05.17.06- технология получения и переработки полимерных и композиционных материалов. Государственная академия лёгкой промышленности Украины, Киев, 1996. Защищается 5 научных работ, содержащих результаты исследований по получению и свойствам привитых сополимеров на основе целлюлозы и стирола. Защищается способ проектирования рецептурно-технологических условий производства компатибилизирующих материалов на базе целлюлозы и стирола, система экспериментально-статистических моделей процесса сополимеризации с использованием физического и химического методов инициации процесса и результаты оптимизации. Разработана технологическая схема и рекомендации для практической реализации производства сополимера.

**Summary.**

Statijukha O.G. Mathematical modelling and optimization of cellulose/styrene graft copolymerization process. Technical sciences candidates' thesis in specialization 05.17.06 - thechnology of manufacturing and procrssing of polymer and composite materials. Ukrainian State Light Industry Academy, Kyiv, 1996. Five publications contains results of investigations of properties and manufacturing of copolymers on base of cellulose and styrene are being defenced. Also the method to design the compound and technological conditions of production of compatibilizing materials on the base of cellulose and styrene, system of experimental-statistical models of copolymerization initiated by physical and chemical means and optimization results are developed. The tehnological scheme and recommendations for practical realization of copolymers production were proposed.

Key words: graft copolymers, compatibilization, cellulose modification, modelling and optimization.





Abraham Lincoln

1862

1862

1862

AB 34.595

**AB 34.595**

Безплатно

Зам. 779

8.23.11