



УДК 686.685.315:541.64:678.681.5

A.T.IBRAGIMOV, A.Z.MAMATOV, D.M.MAXMANOV

**OPTIMIZATION OF THE METHOD OF SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC COPOLYMERS  
BASED ON ACRYLIC AND VINYL MONOMERS FOR SHOE SUSPENDED MATERIALS**

*Пойабзал таг материаллари учун термопластик сополимерларни синтезлаш услубини оптималлаштириш мақсадида, акрил ва винил мономерлари иштирокидаги жараённинг математик модели яратилган. Бошланғич мономерларнинг оптимал нисбатларида ва қайта ишлашнинг термик шароитларидаги сополимерланишнинг кинетик параметрлари тадқиқ этилган. Соплимерланишнинг кириш ва чиқиш параметри гетероген фазада борувчи жараённинг регрессив тенгламалари олинган. Олинган маълумотларнинг тавсифларини солиштирма таҳлили амалга оширилган.*

**Таянч сўзлар:** оптималлаштириш, синтез, сополимер, акрилонитрил, бутилметакрилат, винилацетат, зичлиги паст полиэтилен, толуол (ксилол), пойабзал таглик материали.

*В целях оптимизации методики синтеза термопластичных сополимеров для обувных подошвенных материалов создана математическая модель процесса с участием акриловых и виниловых мономеров. Исследованы кинетические параметры сополимеризации при оптимальном содержании исходных мономеров и термическом режиме переработки. Получены регрессивные уравнения процесса, протекающего в гетерогенной фазе с входными и выходными параметрами сополимеризации. Выполнен сравнительный анализ характеристик полученных данных.*

**Ключевые слова:** оптимизация, синтез, сополимер, акрилонитрил, бутилметакрилат, винилацетат, полиэтилен низкой плотности, толуол (ксилол), обувной подошвенный материал.

*In order to optimize the synthesis of thermoplastic copolymers for shoe sole materials, a mathematical model of the process involving acrylic and vinyl monomers has been developed. The kinetic parameters of copolymerization at the optimum content of initial monomers and the thermal processing regime are investigated. The regressive equations of the synthesis process, which takes place in the heterogeneous phase with incoming factors and outgoing copolymerization parameters, are calculated. The comparative parameters of optimization of the synthesis process, as well as the molecular characteristics and structure of copolymers with the optimal composition, are estimated mathematically by the data obtained.*

**Key words:** optimization, synthesis, copolymer, acrylonitrile, butyl methacrylate, vinyl acetate, low density polyethylene, toluene (xylene), shoe sole material.

Варьирование состава микрогетерогенной системы позволяет управлять структурой образующегося в гибкой фазе сополимера, возникающих в равновесных условиях распределением мономеров и конформацием макрорадикалов. Существует ряд гетерофазных процессов синтеза сополимеров, где химические реакции происходят на относительно больших пространственно-временных масштабах, во много раз превышающих размеры отдельных макромолекулярных клубков. В этих условиях химические процессы осложнены диффузионными явлениями, полностью меняющими механизм образования сополимера [1].

Обратится к результатам локального математического моделирования межфазных и межмолекулярных взаимодействий процессов сополимеризации полимерных подошвенных материалов, которые происходят в двухфазных системах жидкость-жидкость или жидкость-гель. Локальная математическая модель разработана для случая процесса сополимеризации, в котором не учитывалась возможность циклизации и обрыва цепи, следовательно, выполняется принцип

равной реакционной способности функциональных групп, и скорости диффузии молекул одинаковой степени полимеризации равны. В соответствии с теорией пограничного диффузионного слоя в приближении кратковременного контакта фаз эти параметры представляют собой бесконечную систему дифференциальных диффузионно-кинетических уравнений, описывающую конвективную диффузию, где химическое взаимодействие мономеров и изменения по отношению расположения активных центров в макромолекулярной цепи происходят вблизи в межфазовом пространстве [2]:

$$\left. \begin{aligned} w_x^{\text{эфф}} \frac{\partial c_i}{\partial x} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + j_{c,i}, \\ w_x^{\text{эфф}} \frac{\partial b_i}{\partial x} &= D_i \frac{\partial^2 b_i}{\partial y^2} + j_{b,i}. \end{aligned} \right\}, i = 1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (1)$$

$$j_{c,i} = k_n \left( \sum_{k=1}^{i-1} c_k b_{i-k} [l(k) - l(i-k) + 1] - \sum_{j=1}^{\infty} c_i b_j l(i) - \sum_{j=1}^{\infty} b_i c_j [2 - l(i)] \right),$$

$$j_{b,i} = k_n \left( \sum_{k=1}^{i-1} b_k c_{i-k} [l(k) - l(i-k) + 1] - \sum_{j=1}^{\infty} b_i c_j l(i) - \sum_{j=1}^{\infty} c_i b_j [2 - l(i)] \right),$$

$$l(i) = \begin{cases} 1, & i/2 \in Z; \\ 2, & i/2 \notin Z. \end{cases}$$

Начальные и граничные условия имеют вид:

$$x = 0, y \geq 0; \quad b_1 = b_1^0, c_i = b_{i>1} = 0. \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} x > 0, y = 0; \quad c_1 = c_1^*, \frac{\partial b_i}{\partial y} = \frac{\partial c_{i>1}}{\partial y} = 0, \\ x > 0, y \rightarrow \infty; \quad b_1 = b_1^0, c_i = b_{i>1} = 0, \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где  $x, y$  – координаты продольной и нормальной слоев фазы соответственно,  $m$ ;  $w_x^{\text{эфф}}$  – эффективная скорость движения реакционной фазы в продольном направлении,  $m/c$ ;  $i$  – степень сополимеризации молекулы, равная числу входящих в неё мономерных звеньев (для мономеров  $i = 1$ , для макромолекул  $i > 1$ );  $c_i, b_i$  – концентрация фибрильных молекул степени сополимеризации  $i$  в реакционной фазе,  $моль/м^3$ ;  $c_1^*$  – равновесная концентрация мономера транспортной фазы на межмолекулярном слое,  $моль/м^3$ ;  $b_1^0$  – концентрация мономера реакционной фазы в объёме последней,  $моль/м^3$ ;  $D_i$  – коэффициент диффузии молекулы степени сополимеризации  $i$ ,  $м^2/c$ ;  $j_{b,i}, j_{c,i}$  – скорости химических реакций;  $k_n$  – константа скорости взаимодействия ингредиентов,  $м^3/(моль \cdot c)$ ;  $Z$  – множество целых чисел;  $l$  – параметр, позволяющий учесть, что макромолекулы с четной степенью сополимеризации имеют разные фиброглобулы, а с нечетной – одинаковые.

Граничные условия (3) предполагают, что на границе раздела мгновенно устанавливается равновесие по переносимому мономеру  $c$  [3].

Нелинейная система уравнений (1) решалась численно. Условия процесса сополимеризации характеризовались концентрационным, кинетическим и диффузионным безразмерными параметрами:

$$M = b_1^0 / c_1^*, \quad (4)$$

$$R = \sqrt{\pi k_n b_1^0 x / (4 w_x^{\text{эфф}})} = \sqrt{k_n b_1^0 D_1 / \beta}, \quad (5)$$

$$r_i = D_i / D_1, \quad (6)$$

где  $\beta$  – коэффициент физической массоотдачи по мономеру  $c$  в реакционной фазе,  $m/c$ ; параметр  $M$  характеризует соотношение мономеров в зоне реакции,  $R$  – соотношение скоростей сополимеризации и массопереноса,  $r_i$  – соотношение коэффициентов диффузии сополимерных фракций и их зависимость от длины макромолекул.

В результате решения системы (1) найдены основные характеристики сополимеризации в широком диапазоне условий, необходимые как для анализа закономерностей процесса, так и для последующего макрокинетического моделирования [4].

Установлено, что протеканию процесса привитой сополимеризации вблизи межфазового состояния способствует увеличение скорости сополимеризации по сравнению с интенсивностью массопереноса ( $R$ ) и снижению растворимости переносимого мономера в реакционной фазе (повышение  $M$ ).

Показано (рис. 1), что среднечисловая ( $\bar{P}_n$ ) и среднемассовая ( $\bar{P}_w$ ) степень сополимеризации, не зависит от мольного соотношения мономеров ( $M$ ). Условия синтеза сополимеров с высокой молекулярной массой и узким диапазоном молекулярно-массового распределения (ММР), возможны лишь в режиме мгновенной реакции (при  $R > 50$ ), в котором оптимальное соотношение мономеров в несколько раз превышает эквимольное значение ( $M = 1$ ), и его величина зависит от соотношения скоростей сополимеризации и массопереноса ( $R$ ).

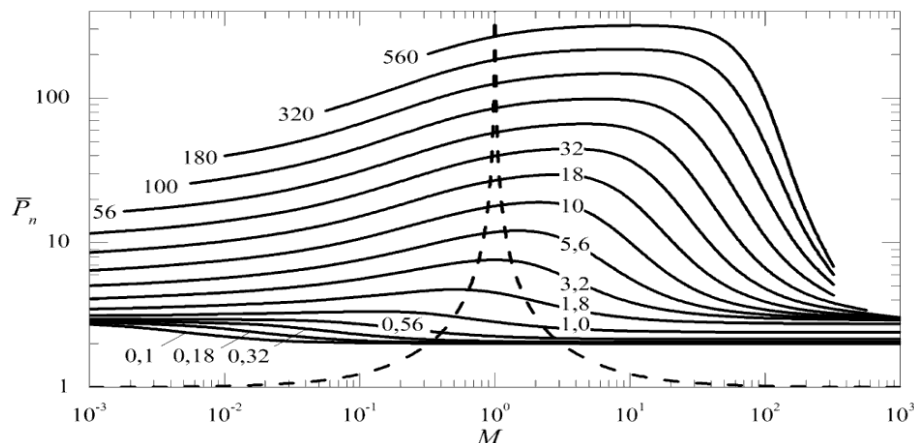


Рис. 1. Зависимость среднечисловой степени сополимеризации от мольного соотношения мономеров в зоне реакции при разных значениях относительной скорости реакции,  $R$ ; пунктиром обозначена аналогичная зависимость для гомогенной системы в пределе  $R \rightarrow \infty$ .

Кроме того, в соответствии с экспериментом, на молекулярную массу сополимера, синтезируемого вблизи межфазового слоя, слабее влияют не только мольное соотношение, но и концентрации мономеров, а также скорость и длительность процесса сополимеризации. В частности, при межмолекулярном распределении и межфазовом взаимодействии молекул математическая модель имеет вид

$$\bar{P}_n \propto R^{0.5+1.8} \propto (k_n b_1^0 t_D)^{0.25+0.9}, \quad (7)$$

где  $t_D$  – время диффузии, близкое к длительности сополимеризации вблизи межфазового слоя ( $t_D = D_1 / \beta^2$ ), тогда как при гомофазной сополимеризации уравнения принимает вид

$$\bar{P}_n \propto k_n b_1^0 t, \quad (8)$$

где  $t$  – длительность сополимеризации.

Установлено (рис. 2), что в пределе  $M \rightarrow \infty$ , соответствующем сополимеризации во внешней диффузионной области,  $\bar{P}_n \rightarrow 3$ , т.е. в этом режиме в межфазовом слое образуются только

олигомеры. Это – наглядное подтверждение того, что межмолекулярное и межфазовое взаимодействия различных молекул строго контролируются внешней их диффузией, которая не наблюдается экспериментально.

Рассчитанное значение ММР приближённо описывается экспоненциальным распределением  $f_w(i) = \exp(-i/\bar{P}_w)/\bar{P}_w$ , которое наблюдается экспериментально. Установлено, что коэффициент полидисперсности синтезируемого сополимера пропорционален степени его сополимеризации и может значительно превышать значение  $K_n=2$ , характерное для распределения Флори.

Изучено влияние подвижности макромолекул на ход межфазной гетерогенной сополимеризации. Для этого использовались несколько моделей диффузии: модель Зима, описывающая динамику гибких полимерных цепей, а также полуэмпирические выражения, учитывающие поведение жёстких макромолекул, размеры которых сопоставимы с длиной статистического сегмента. В результате обнаружено, что для полностью гибких сополимеров и жестких молекул с характеристическим отношением (отношением длины сегмента Куна к контурной длине повторяющегося звена)  $c_\infty=5$  результаты расчета степени сополимеризации различаются не более чем на 10%, в то время как характеристики массопереноса ( $\gamma$  и  $X_c$ ) практически совпадают.

Рассчитанные значения ММР (рис. 2), и результаты обработки статических данных свидетельствуют наиболее широкое распределение Флори, которое характерно для гомогенных систем. Высокое содержание в составе смеси низкомолекулярных фракций и наибольшая ширина диапазона ММР, вызваны тем, что в межфазовом состоянии реакций системы полимер-мономер преобладают над взаимодействиями этой системы.

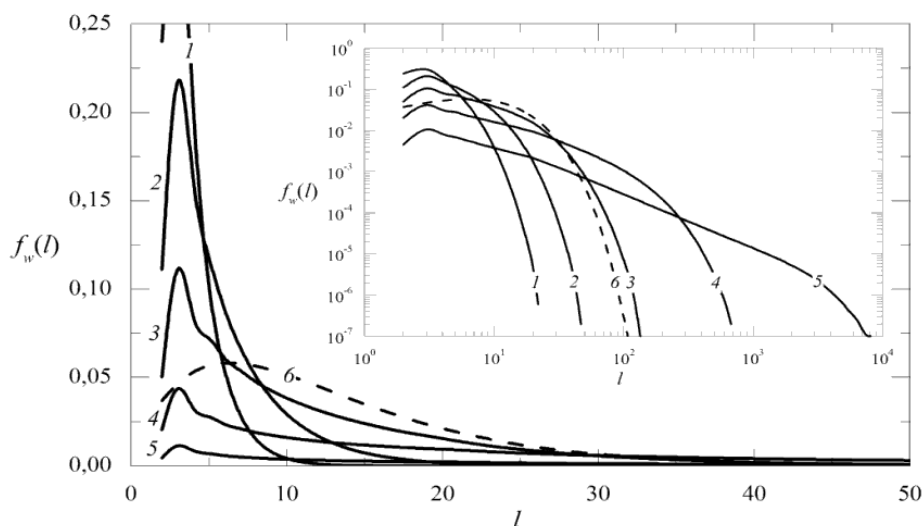


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение ( $r_i = l_i^{-0.6}$ ,  $M = 10$ ) при следующих условиях: (1) -  $R = 1.84$ ,  $P_n = 3.08$ ; (2) -  $R = 3.16$ ,  $P_n = 4.04$ ; (3) -  $R = 5.41$ ,  $P_n = 6.29$ ; (4) -  $R = 10.0$ ,  $P_n = 13.8$ ; (5) -  $R = 32.0$ ,  $P_n = 54.0$ . Кривая (6) - распределение Флори для  $P_n = 6.29$ .

Изучена макрокинетика межфазового распределения молекул в периодическом реакторе смешения (или непрерывном реакторе вытеснения). Подобное исследование выполнено непосредственно на основе результатов локального моделирования. В основу модели положено представление об одновременном протекании сополимеризации в объеме реакционной фазы, что позволяет построить универсальную макрокинетическую модель, описывающую процесс в кинетической, внутри- и внешнелиффузионной областях, а также в переходных режимах. С

помощью этой модели изучена зависимость концентраций мономеров, а также выхода сополимера и среднечисловой степени сополимеризации от различных факторов, включая соотношения и концентрации мономеров, скорости массопередачи и массоотдачи, коэффициент распределения мономера  $c$  и соотношение объемов фаз в гидродинамических и кинетических условиях, типичных для сополимеров с гетерогенной структурой.

В результате показано, что за время сополимеризации происходит смена лимитирующей стадии процесса, обычно не учитываемого при анализе экспериментальных результатов. Установлено, что направление смены лимитирующей стадии определяется начальным мольным соотношением мономеров. При недостатке мономера реакционной фазы процесс переходит в кинетическую область, тогда как при его избытке – во внешнюю диффузионную область. Однако, при мольном соотношении, близком к единице, ситуация не столь однозначна. Так, если межмолекулярное распределение начинается во внешней диффузионной области, где у синтезируемого сополимера образуются трехмерные структуры с преобладающим содержанием остатков мономера транспортной фазы, которые исчерпывается вдвое быстрее. В результате соотношение мономеров в начале процесса сополимеризации превышает число единиц, с течением времени становится меньше единицы, что приводит к переходу во внутри диффузионную и затем в кинетическую область.

Таким образом, снижение и рост степени сополимеризации, являются признакам межмолекулярного взаимодействия во внутри диффузионных и кинетических областях соответственно, а образование олигомеров – признаком внешнего диффузионного контроля.

Основной реакцией роста в кинетической области является взаимодействие макромолекул, имеющих фазовые области на поверхности раздела фаз типа  $b$ , с мономером  $c$ , диффундирующим из транспортной фазы. Для степени сополимеризации, достигаемой к моменту исчерпания межфазовых слоев  $b$ , получено математическое выражение

$$\bar{P} = 1 + 2b_1^0 \sqrt{\pi k_n \frac{k_R^{-1} + (v_{T/R} K_{T/R} k_T)^{-1}}{c_1^{T,0} (1 - M_0) / K_{T/R}}}, \quad (9)$$

где  $b_1^0, c_1^{T,0}$  – начальные концентрации мономеров реакционной и транспортной фазы, *моль/м<sup>3</sup>*;  $k_n$  – константа скорости сополимеризации, *м<sup>3</sup>/(моль·с)*;  $v_{T/R}$  – соотношение объемов транспортной и реакционной фаз;  $K_{T/R}$  – коэффициент распределения мономера  $c$  между транспортной и реакционной фазами;  $k_R, k_T$  – объемные коэффициенты массоотдачи в соответствующих фазах, *с<sup>-1</sup>*;  $M_0$  – начальное мольное соотношение мономеров ( $M_0 = b_1^0 / (v_{T/R} c_1^{T,0})$ ).

Как видно из выражения (9), при полной растворимости гранулы полиолефина (ПЭНП) в реакционной фазе в результате гетерофазной сополимеризации к моменту её завершения в кинетической области не зависят от закономерностей сополимеризационного процесса вблизи межфазового равновесия. Поэтому резкое изменение степени сополимеризации под влиянием соотношения мономеров не является достаточным признаком протекания процесса в кинетической области в течение всего синтеза.

Из рис. 3 очевидно, что выражение (9) не совпадает с правилом неэквивальности и предсказывает о возможности получения сополимера в широком интервале мольных соотношений, которое характеризуется более узким ММР и высокой молекулярной массой. Экспериментально наблюдаемые зависимости  $\bar{P}$  от  $b_1^0, c_1^{T,0}$  и  $M_0$  согласуются с выражением (9) в области низких концентраций.

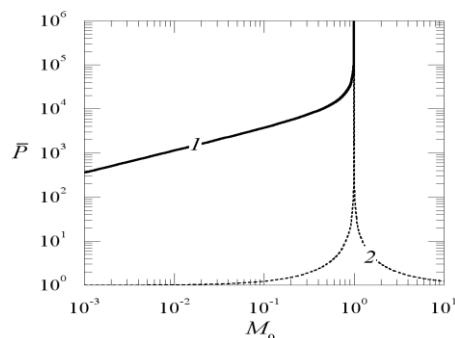


Рис. 3. Зависимость среднечисловой степени сополимеризации от мольного соотношения мономеров при гетерофазной (1) (по уравнению (9)) и при гомогенной (2) сополимеризации (по правилу неэквивимольности).

Зависимость степени сополимеризации и выхода ( $X$ ) от мольного соотношения мономеров (рис. 4) можно условно разделить на четыре области. В области  $I$  процесс сополимеризации завершается за время синтеза, степень сополимеризации описывается уравнением (9), а  $X = 1$ .

Изучено влияние межмолекулярного и межфазового взаимодействия на скорость массоотдачи. Показано, что интенсификация массопереноса ускоряет истощение мономера реакционной фазы и ведёт к расширению области синтеза высокополимера (область  $I$ ) в сторону эквимольного соотношения мономеров. В то же время перемешивание снижает молекулярную массу, степени сополимеризации, образующегося гомо- и гетерополимера, падает за счёт уменьшения мгновенного значения  $R$  (относительной скорости сополимеризации по сравнению со скоростью диффузии), а в объёме реакционной фазы – в результате увеличения потока переносимого мономера в реакционную фазу.

В переходной области  $II$  продолжительность синтеза меньше времени, необходимого для завершения процесса полимеризации. Поэтому выход здесь меньше единицы. Степень сополимеризации в области  $II$  определяется соотношением интенсивностей полимеризационного процесса вблизи границы раздела и в объёме реакционной фазы. Закономерности полимеризации у гомополимера проявляются здесь в виде пологой зависимости  $\bar{P}$  от  $M_0$ . На основании уравнения (9) строили графические диаграммы (рис. 4). Область  $III$  – переходная между внутри- и внешне диффузионной сферой. Область  $IV$  – внешнедиффузионная. По названным выше причинам молекулярная масса образующегося здесь полимера мала, однако выход может превышать единицу, поскольку рассчитывается по мономеру. Оптимальным является избыток мономера транспортной фазы, препятствующий переходу во внешнюю диффузионную область и прекращению процесса сополимеризации.

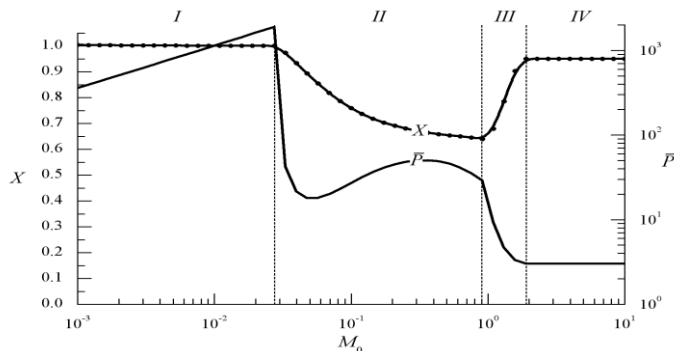


Рис. 4. Зависимость среднечисловой степени сополимеризации и выхода ( $X$ ) от мольного соотношения мономеров при безразмерной продолжительности сополимеризации  $k_n b_1^0 t = 1$  ( $t$  – время). Начальная концентрация мономера реакционной фазы  $b_1^0 = \text{const}$ .

Экспериментально установлено, что влияние перемешивания на степень сополимеризации неоднозначно и зависит от соотношения мономеров. Однако наибольшая степень сополимеризации и выход продукта достигаются в кинетической области. Увеличение концентраций мономеров в кинетической и внутри диффузионной области монотонно повышает степень сополимеризации и её выход. В частности изучены закономерности кинетики распределения реагирующих компонентов при эквимольном соотношении мономеров, наиболее характерном для экспериментальных исследований влияния концентраций на скорость протекания процесса сополимеризации (рис. 5). Показано, что степень сополимеризации определяется в основном закономерностями процессов, протекающих вблизи межфазового слоя. Продемонстрировано, что при изменении концентраций мономеров в пределах одного порядка зависимость степени сополимеризации от этих концентраций соответствует степенной функции вида  $\bar{P} \sim (b_1^0)^\alpha$ , где  $\alpha = 0 \div 0,6$ . Анализ экспериментальных данных по синтезу сополимеров при низких концентрациях (порядка  $100 \text{ моль/м}^3$ ) в системе толуол-ксилол даёт степенную зависимость  $\bar{P} \sim b_0^\alpha$  с показателем степени  $\alpha = 0,57$  и  $\alpha = 0,33$  (рис. 5), что качественно подтверждает результаты вычислительного эксперимента [5].

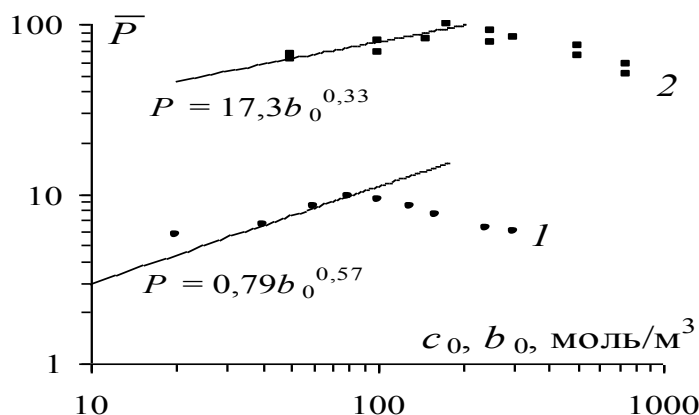


Рис. 5. Экспериментальные зависимости среднечисловой степени сополимеризации от концентраций мономеров:

1 - по данным  $P = 0,79 b_0^{0,57}$ ; 2 - по данным  $P = 17,3 b_0^{0,33}$ ; точками обозначены характеризующие эксперименты, проведенные методом наименьших квадратов.

Таким образом, по результатам проведенных моделирования и обработки экспериментальных данных методами математической статистики установлено, что область мольных соотношений, где процесс сополимеризации завершается за время синтеза, соответственным образом пропорционально увеличивается и концентрации мономеров и скорость сополимеризации, которая обратно пропорциональна коэффициенту распределения переносимого мономера и соотношению объёмов транспортной и реакционной фазы. Первые два вышеупомянутых фактора способствуют ускорению процесса сополимеризации, а вторые два – напротив, замедляют процесс, поскольку снижают движущую силу массопереноса и массоотдачи.

#### References:

1. Bere'zkin A.V. Matematicheskoe modelirovanie kinetiki neravnovesnoy geterofaznoy sistemy' - TvGU, Tver': 2001. - 120 s.
2. Papulov YU.G., Nikiforov V.A. Modelirovanie mejfaznoy polimerizacii // Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. - 2000. - t. 43, vy'p. 5. - S. 65-68.

3. Balashova O.A., Berezkin A.V., Halatur P.G., Hohlov A.R. Modelirovanie molekulyarnogo uznnavaniya sopolimerov regul'yarnymi poverhnostyami // Sb. statey. Struktura i dinamika molekulyarny'h sistem: Vy'p. XIII, CH. I. - Ufa: IFMK UNC RAN, 2006. - С. 64-68.
4. Bere'zkin A.V., Balashova O.A., Dolgova T.N., Halatur P.G., Hohlov A.R. Komp'yuterny'y sintez sopolimerov, raspoznayusch'ih regul'yarny'e poverhnosti // Sb. statey. Struktura i dinamika molekulyarny'h sistem: Vy'p. XIII, CH. I. - Ufa: IFMK UNC RAN, 2006. - С. 102-107.
5. Artikov A. Komp'yuterny'e metody' analiza i sinteza himiko-tehnologicheskikh sistem; Uchebnik dlya magistrantov tehnologicheskikh special'nostey / Ministerstvo vy'sshego i srednego special'nogo obrazovaniya Respubliki Uzbekistan. - Tashkent, «VORIS-NASHRIYOT», 2012. - 160 s.

*Ибрагимов Абдусаттар Тургунович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности.*

*Тел.: +99893 509-13-20 (м.), E-mail: [abdusattor.ibragimov1963@mail.ru](mailto:abdusattor.ibragimov1963@mail.ru);*

*Маматов Алишер Зуллунович – доктор физика-математических наук, профессор кафедры «Высшая математика» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности. E-mail: [mamatov@mail.ru](mailto:mamatov@mail.ru);*

*Махманов Дониёр Махманович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности. E-mail: [maxmanov@mail.ru](mailto:maxmanov@mail.ru).*