

УДК 678.62.18.

СЛЄПЦОВ О.О., СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М.,
ШОСТАК Т.С.

Київський національний університет технологій та дизайну

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ПРИВИТИХ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Мета. Визначення оптимальних технологічних параметрів процесу отримання привитих поліолефінів.

Методика. Щоб передбачити залежність ступеня прививки малеїнового ангідриду від всіх технологічних параметрів процесу функціоналізації поліолефінів було використано повно-факторний експеримент, стандартний план Бокса-Хантера. Планування, проведення і обробка результатів експерименту складається з наступних обов'язкових етапів: кодування факторів; складання план-матриці експерименту; реалізація плану експерименту; перевірка адекватності лінійної моделі (регресійний аналіз). Для обробки результатів плану експерименту була використана програма «Statistikaб.0», яка дозволила значно заощадити час на обробку експериментальних даних, оцінити дисперсії коефіцієнтів і помилок спостереження, розрахувати довірчий інтервал істинного значення коефіцієнтів, залишкову суму квадратів, побудувати квадратичні моделі, що адекватно описують вплив температури та тривалості процесу твердофазної прививки, а також вмісту малеїнового ангідриду, пероксиду та вазелінового масла на ступінь прививки малеїнового ангідриду в кінцевому продукті.

Результати. Виявлено, що отримання привитих поліолефінів твердофазним способом з високим ступенем прививки малеїнового ангідриду в значній мірі залежать від температури та тривалості процесу прививки, а також вмісту мономеру - малеїнового ангідриду, ініціатору - пероксиду та носія - вазелінового масла. Проведення процесу прививки при температурі нижче 90°C протягом менше 10 год за вмісту малеїнового ангідриду до 2,0%, пероксиду – до 0,1% та вазелінового масла - до 0,5% не дає бажаного результату. Підвищення температури процесу вище 120°C та тривалості - вище 20 год за вмісту малеїнового ангідриду - 5,0%, пероксиду – до 0,3% та вазелінового масла - до 5,0 % вже не приводить до суттєвого зростання ступеня прививки малеїнового ангідриду в кінцевому продукті.

Наукова новизна. Встановлено механізм взаємодії основних технологічних параметрів процесу функціоналізації поліолефінів на ступінь прививки малеїнового ангідриду.

Практична значимість. Отримані оптимальні значення основних факторів процесу функціоналізації поліолефінів, що дозволяють розробити промислову технологічну схему отримання привитих поліолефінів.

Ключові слова: поліолефіни, малеїновий ангідрид, функціоналізація, регресійний аналіз, ступінь прививки.

Вступ. Одним з найпоширеніших способів модифікації властивостей та розширення області застосування поліолефінів є функціоналізація їх шляхом введення в їх структуру полярних функціональних груп [1]. В даному напрямку проводяться численні дослідження з метою пошуку оптимальних параметрів здійснення функціоналізації різних поліолефінів та їх сумішей [2]. Існують різні способи функціоналізації в залежності від виду обладнання, вихідного полімеру та добавок [5]. Кожен процес має свої особливості та на напрями використання. Так, наприклад, співполімер поліетилену та малеїнового ангідриду ефективно використовується як компатибілізатор для високо наповнених полімерних композитів, що

значно покращує фізико-механічні характеристики останніх [3]. Функціоналізований поліпропілен застосовується як адгезивна добавка при виготовленні багатошарових плівкових та листових матеріалів з поліпропілену та поліаміду [4]. Ефективність отримання привитих поліолефінів залежить від правильного підбору технологічних параметрів процесу їх отримання [5-6], тому дослідження спрямовані на визначення оптимальних технологічних режимів здійснення процесу функціоналізації є доцільними та актуальними.

Постановка завдання. Отримання привитих поліолефінів твердофазним способом з високим ступенем прививки малеїнового ангідриду залежить як від технологічних параметрів процесу їх одержання так і від співвідношення вихідних компонентів [7-9].

Результати дослідження. На підставі даних попереднього експерименту були вибрані технологічно прийнятні номінальні значення чинників і інтервали їх варіювання (табл. 1).

Таблиця 1.

Значення факторів і інтервали їх варіювання при моделюванні процесу отримання привитих поліолефінів твердофазним способом

Фактори	Рівні варіювання	
Кодовані значення	-1	+1
Температура, °C	90	120
Тривалість, год	10	20
Вміст МА, %	2,0	5,0
Вміст пероксиду, %	0,1	0,3
Вміст вазелінового масла, %	0,5	5,0

Основна функція відгуку – степінь прививки малеїнового ангідриду в кінцевому продукті.

Залежність між вибраними факторами та функцією відгуку носить лінійний характер. Матриця планування і результати експериментів представлені в таблиці 2.

Розрахунок коефіцієнтів регресії здійснюється за формулою 1:

$$b_i = \sum_{u=1}^n x_{iu} \cdot y_u / x_{iu}^2, \quad (1)$$

де i – номер стовпця в матриці планування; x_{iu} – елементи i -того стовпця.

Користуючись формулою (1) і даними експерименту (таблиця 2) визначається значення коефіцієнтів регресії, які представлені в таблиці 3.

Таблиця 2.

Матриця планування і результати експерименту при реалізації стандартного плану Бокса-Хантера

№ п/п	Фактори					Ступінь прививки малеїнового ангідриду, %		
	Температура, °С	Тривалість, год	Вміст МА, %	Вміст пероксиду, %	Вміст вазелінового масла, %	Y ₁	Y ₂	Y ₃
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅			
1	+1	-1	-1	-1	-1	1,03	1,01	1,05
2	+1	-1	-1	-1	+1	1,12	1,15	1,1
3	+1	-1	-1	+1	-1	1,64	1,62	1,66
4	+1	-1	-1	+1	+1	1,72	1,72	1,7
5	+1	-1	+1	-1	-1	1,08	1,07	1,09
6	+1	-1	+1	-1	+1	1,16	1,16	1,15
7	+1	-1	+1	+1	-1	1,53	1,54	1,55
8	+1	-1	+1	+1	+1	1,68	1,65	1,68
9	+1	+1	-1	-1	-1	1,09	1,1	1,08
10	+1	+1	-1	-1	+1	1,15	1,13	1,16
11	+1	+1	-1	+1	-1	1,7	1,71	1,69
12	+1	+1	-1	+1	+1	1,84	1,83	1,82
13	+1	+1	+1	-1	-1	1,24	1,21	1,23
14	+1	+1	+1	-1	+1	1,32	1,3	1,32
15	+1	+1	+1	+1	-1	1,71	1,7	1,69
16	+1	+1	+1	+1	+1	1,86	1,85	1,87
17	-1	-1	-1	-1	-1	0,81	0,83	0,8
18	-1	-1	-1	-1	+1	0,96	0,95	0,97
19	-1	-1	-1	+1	-1	1,51	1,5	1,53
20	-1	-1	-1	+1	+1	1,61	1,6	1,62
21	-1	-1	+1	-1	-1	0,94	0,93	0,95
22	-1	-1	+1	-1	+1	1,07	1,06	1,05
23	-1	-1	+1	+1	-1	1,4	1,42	1,39
24	-1	-1	+1	+1	+1	1,51	1,5	1,49
25	-1	+1	-1	-1	-1	0,91	0,9	0,92
26	-1	+1	-1	-1	+1	1,05	1,05	1,03
27	-1	+1	-1	+1	-1	1,54	1,52	1,53
28	-1	+1	-1	+1	+1	1,69	1,65	1,68
29	-1	+1	+1	-1	-1	1,13	1,12	1,14
30	-1	+1	+1	-1	+1	1,21	1,2	1,23
31	-1	+1	+1	+1	-1	1,68	1,67	1,69
32	-1	+1	+1	+1	+1	1,71	1,7	1,73

Таблиця 3.

Значення коефіцієнтів регресії

Коефіцієнт регресії	Значення	Рівень значущості, <i>p</i>	Значимість
b ₀	-0,236759	0,212371	
b ₁	0,007306	0,000352	+
b ₂	0,004417	0,601072	
b ₃	0,053796	0,076352	

b ₄	3,655556	0,000000	+
b ₅	0,032685	0,113132	
b ₁₂	-0,000067	0,359798	
b ₁₃	-0,000389	0,118451	
b ₁₄	-0,001667	0,643716	
b ₁₅	-0,000056	0,728289	
b ₂₃	0,003833	0,000057	+
b ₂₄	0,012500	0,255823	
b ₂₅	-0,000167	0,728289	
b ₃₄	-0,250000	0,000003	+
b ₃₅	-0,000926	0,563918	
b ₄₅	0,013889	0,563918	

+ - значимі значення

Як видно з таблиці 3 рівняння регресії адекватне експериментальним даним при рівні значущості 0,05. Аналіз таблиці 2 і таблиці 3 показав, що деякі з коефіцієнтів регресії незначущі, оскільки розрахований рівень значущості вище 0,05.

Рівняння регресії після виключення незначущих коефіцієнтів має вигляд:

$$Y = 0,007306x_1 + 3,655556x_4 + 0,003833x_{23} - 0,25x_{34} \quad (2)$$

Перевірка адекватності одержаної моделі здійснюється за критерієм Фішера і виконується для того, щоб перевірити наскільки в дійсності одержане рівняння регресії відповідає досліджуваному процесу.

Виходячи з даних отриманих за допомогою програми «Statistika 6.0» коефіцієнт детермінації $R_2 = 0,99528 > 0,95$, що вказує на те, що отримана регресія дуже точно апроксимує емпіричні дані. Критерій Фішера $F = 168,20 \geq F_{\text{табл}}(2,59)$, отже, рівняння регресії статистично значуще на рівні значущості 0,05.

Використовування пакету програми «Statistika 6.0» дозволило за рівняннями регресії побудувати поверхні відгуку, які дають можливість зорового сприйняття відповідного геометричного образу (рис. 1 - 3).

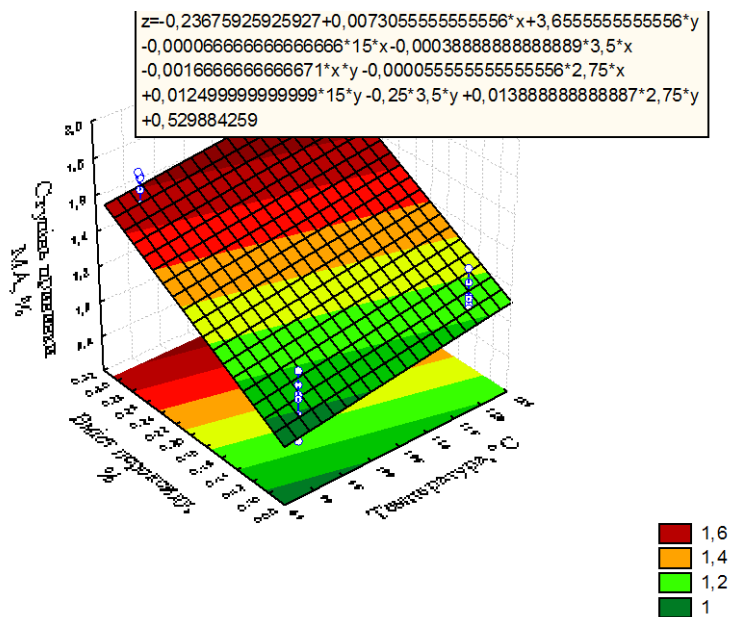


Рис. 1. Залежність ступеня прививки малеїнового ангїдриду в кінцевому продукті від температури процесу та вмісту пероксиду

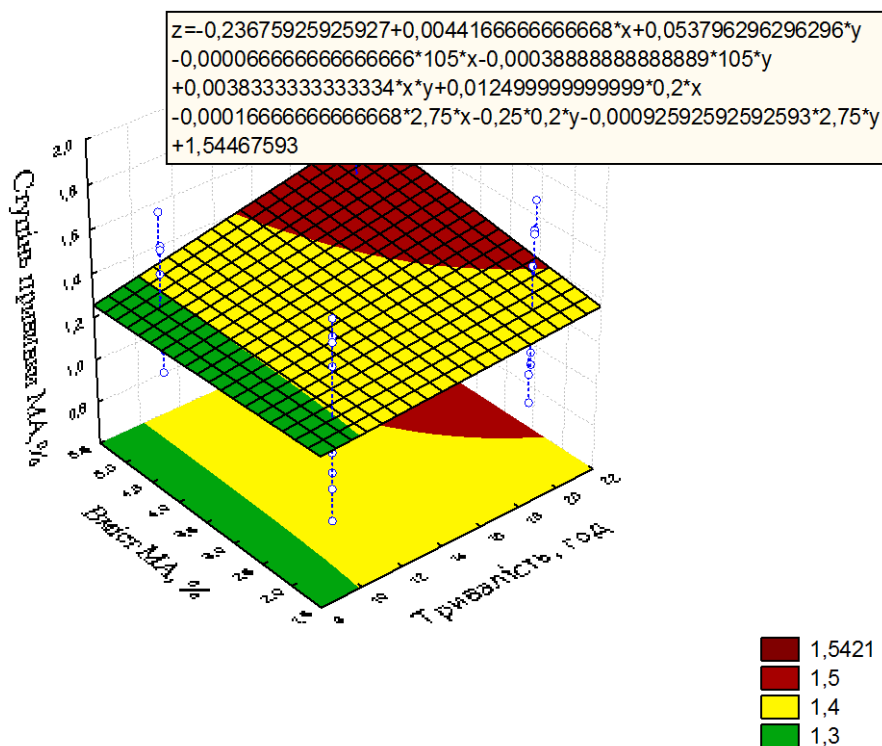


Рис.2. Залежність ступеня прививки малеїнового ангїдриду в кінцевому продукті від тривалості процесу та вмісту малеїнового ангїдриду.

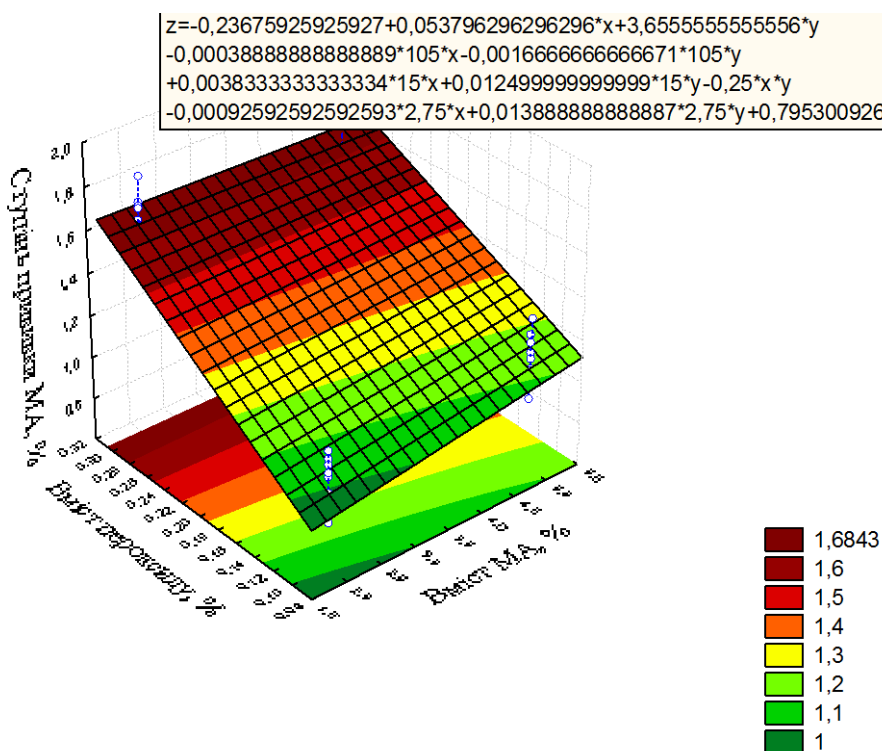


Рис.3. Залежність ступеня прививки малеїнового ангідриду в кінцевому продукті від вмісту малеїнового ангідриду та вмісту перексиду

Коефіцієнти регресії при лінійних членах (x_1, x_4) характеризують нахил цієї площини, а коефіцієнти регресії при x_{23}, x_{34} характеризують кривизну цієї площини до відповідних осей. Наявність позитивної взаємодії двох факторів (x_1, x_4) у всіх отриманих рівняннях регресії означає посилення позитивного ефекту одного з взаємодіючих факторів під час переходу другого взаємодіючого фактору з нижнього на верхній рівень незалежно від знака і величини коефіцієнту регресії другого фактору.

Висновки. Математичне моделювання процесу отримання привитих поліолефінів твердофазним способом з використанням повно факторного експерименту дозволило отримати математичну залежність впливу різних технологічних параметрів на ефективність процесу прививки з високою апроксимацією емпіричних даних та встановити оптимальні значення всіх технологічних факторів. Оптимальні технологічні режими отримання привитих поліолефінів твердофазним способом з високим ступенем прививки малеїнового ангідриду: температура -105°C , тривалість процесу прививки – 15 год, за вмісту мономеру - малеїнового ангідриду – 3,5%, ініціатору – перексиду – 0,2% та носія - вазелінового масла - 2,5%.

Список використаної літератури

1. Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism. / Oromiehie A., Ebadi-Dehaghani H., and Mirbagheri S.// International Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2014. - Vol. 5. - No. 2. – P. 117-122.

2. Modification and Properties of Polyolefin with Maleic Anhydride as a Functional Monomer. / Jong Hun Mo, Jae Seok Lee, Im Cheol Choi, Won Kee Lee, Sang Bo Park, Seong Kee Min, and Chan Young Park. // *Elastomers and Composites*. – 2012. - Vol. 47. - No. 2. - P. 162-167.
3. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. / Y. Guldoğan, S. Eğri, Z. M. O. Rzaev, E. Piskin. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. - №92. – P.3675-3684.
4. Melt free-radical grafting of maleimides with hindered phenol groups onto polyethylene. / T. H. Kim. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2004. - №9. – P.4117- 2122.
5. PP/LDPE blends produced by reactive processing. I. Grafting efficiency and rheological and highelastic properties of [PP/LDPE]-g-IA melts. / S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, Y. M. Krivogus, T. Tomczyk, O. A. Makarenko. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. - №102. – P.5095-5104.
6. Функціоналізований поліетилен . Застосування для модифікації напльнених полімерних композицій / О. О. Слепцов, Н. В. Сова, Б. М. Савченко, Я. А. Куриптя. // *Хімічна промисловість України*. – 2015. – №3. – С. 47–49.
7. Synthesis and characterization of solid-phase graft copolymer of polypropylene with styrene and maleic anhydride. / D. Jia, Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu, W. L. Cheung. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. - №78. – P.2482-2487.
8. Патент 105182 UA, МПК C08F 10/00 (2016.01) Спосіб отримання прищепленого співполімеру на основі поліетилену/ Савченко Б.М., Сова Н.В., Слепцов О.О.; Слепцова І.Л., Куриптя Я.А, заявник Київський національний університет технологій та дизайну. — № у 2015 07987; заявл. 11.08.2015; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 5, 2016 р.
9. Патент 105183 UA, МПК C08F 10/00 (2016.01) Спосіб отримання привитого співполімеру на основі поліетилену/ Савченко Б.М., Сова Н.В., Слепцов О.О.; Слепцова І.Л., Куриптя Я.А, заявник Київський національний університет технологій та дизайну. — № у 2015 07988; заявл. 11.08.2015 ; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 5, 2016 р.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

СЛЕПЦОВ А.О., СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М., ШОСТАК Т.С.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Определения оптимальных технологических параметров процесса получения привитых полиолефинов.

Методика. Чтобы предусмотреть зависимость степени прививки малеинового ангидрида от всех технологических параметров процесса функционализации полиолефинов был использован полно факторный эксперимент, стандартный план Бокса-Хантера. Планирование, проведение и обработка результатов эксперимента состоит из следующих обязательных этапов: кодирование факторов; составление план-матрицы эксперимента; реализация плана эксперимента; проверка адекватности линейной модели (регрессионный анализ). Для обработки результатов плана эксперимента была использована программа «Statistika 6.0», что позволило значительно сэкономить время на обработку экспериментальных данных, оценить дисперсии коэффициентов и ошибок наблюдения, рассчитать доверительный интервал истинного значения коэффициентов, остаточную сумму квадратов, построить квадратичные модели, адекватно описывающие влияние температуры и продолжительности процесса твердофазной прививки, а также содержания малеинового

ангидрида, перекиси и вазелинового масла на степень прививки малеинового ангидрида в конечном продукте.

Результаты. Выявлено, что получение привитых полиолефинов твердофазным способом с высокой степенью прививки малеинового ангидрида в значительной степени зависит от температуры и продолжительности процесса прививки, а также содержания малеинового ангидрида, инициатора - пероксида и носителя - вазелинового масла. Проведение процесса прививки при температуре ниже 90 °С в течение менее 10 ч при содержании малеинового ангидрида до 2,0%, пероксида - до 0,1% и вазелинового масла - до 0,5% не дает желаемого результата. Повышение температуры процесса выше 120 °С и продолжительности - выше 20 ч при содержании малеинового ангидрида - 5,0%, пероксида - до 0,3% и вазелинового масла - до 5,0% уже не приводит к существенному росту степени прививки малеинового ангидрида в конечном продукте.

Научная новизна. Установлен механизм взаимовлияния основных технологических параметров процесса функционализации полиолефинов на степень прививки малеинового ангидрида.

Практическая значимость. Полученные оптимальные значения основных факторов процесса функционализации полиолефинов позволяют разработать промышленную технологическую схему получения привитых полиолефинов.

Ключевые слова: *полиолефины, малеиновый ангидрид, функционализация, регрессионный анализ, степень прививки.*

MATHEMATICAL MODELING PROCESS OF OBTAINING GRAFTED POLYOLEFINS

SLEPTSOV O.O., SOVA N.V., SAVCHENKO B.M., SHOSTAK T.S.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. The Optimal of technological parameters of obtaining grafted polyolefins were determined.

Methodology. To allow for the dependence of the degree of grafting of maleic anhydride from all technological parameters of the process of the functionalization of polyolefins, was used a full factorial experiment, a standard Box-Hunter plan. Program "Statistika 6.0" was used to process the results of the experiment, which allowed to save time on the analysis of experimental data, to estimate dispersion coefficients and errors of observation, to calculate the confidence interval of the true values of the coefficients, the residual sum of squares, to build a quadratic model adequately describing the effect of temperature and duration of process of solid-phase grafting, and the content of maleic anhydride, peroxide and paraffin oil on the degree of grafting of maleic anhydride in the final product.

Findings. Found that the production of grafted polyolefins by solid-phase method with a high degree of grafting maleic anhydride to a large extent depends on the temperature, duration of process of inoculation, and the content of maleic anhydride, the initiator - peroxide and the carrier - paraffin oil. Carrying out the process of inoculation at temperatures below 90 °C for less than 10 hours, when the content of maleic anhydride is 2.0%, peroxide up to 0.1% and mineral oil up to 0.5% does not give the desired result. Increasing the process temperature above 120 °C and the duration above 20 hours when the content of maleic anhydride is 5.0%, peroxide up to 0.3% and paraffin oil up to 5.0%, does not lead to a substantial increase in the degree of grafting of maleic anhydride in the final product.

Originality. The mechanism of mutual influence of basic technological parameters of the process of polyolefins functionalization on the degree of grafting of maleic anhydride was established.

Practical value. The optimal values of main factors of the process of polyolefins functionalization was received, which will allow to develop an industrial technological scheme of grafted polyolefins production.

Keywords: *polyolefins, maleic anhydride, functionalization, regression analysis, the degree of grafted.*