

С.Г. Тихомиров, проф., д-р. техн. наук;
О.В. Карманова, проф., д-р. техн. наук;
И.А. Хаустов, доц., канд. техн. наук;
А.П. Попов, ассист.;
А.М. Скачков, асп.
(ФГБОУ ВПО ВГУИТ, г. Воронеж)

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОМЕНТОВ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ
ТЕРМОМЕХАНОДЕСТРУКЦИИ**

Процессы термомеханической деструкции (ТМД) полимерных материалов, протекающие при нагревании вследствие воздействий механических напряжений, являются эффективным способом переработки синтетических каучуков и резинотехнических изделий, результатом применения которого может являться устранение их структурных дефектов, улучшение показателей качества и физических свойств [1].

При воздействии напряжения сдвига на полимер происходит разрыв макромолекул с последующим образованием макрорадикалов, вступление которых в различные химические реакции приводит к образованию полимеров различной молекулярной структуры: линейной, разветвленной, сетчатой и др. Основными результатами вышеописанных преобразований в течении ТМД являются:

1. Снижение молекулярной массы, протекающее с высокой скоростью на начальной стадии деструкции, после чего происходит замедление до тех пор, пока не будет достигнута кажущаяся молекулярная масса M_{lim} .

2. Процесс уменьшения вязкости полимерной среды, интенсивность которого по мере протекания деструкции стремится к нулю до тех пор, пока подвергающийся термообработке полимер стабилизируется и значение вязкости принимает постоянное значение.

3. Изменение молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров.

Способность эффективно прогнозировать динамику вышеописанных характеристик полимерных материалов при термомеханообработке с конечной целью проектирования и расчета системы управления этим процессом позволит в дальнейшем производить улучшение качественных показателей каучуков и резинотехнических изделий.

Решение этой задачи не возможно без математического моделирования молекулярной динамики физико-химических превращений, происходящих в полимере при тепловом и механическом воздействиях.

Для математического описания этого процесса использовался вероятностно-кинетический подход. Так, при условии, что акт деструкции происходит равновероятно в произвольной точке x полимерной цепи l вероятность взаимодействия описывается выражением $P(x < l) = x/l$, а функция распределения полимерных молекул, подвергшихся процессу деструкции, имеет вид [2]:

$$F(x) = P\{x < l\} = \int_0^x \varphi(l) dl + \int_x^{l_{\max}} \frac{x\varphi(l)}{l} dl, \quad (1)$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = \int_x^{l_{\max}} \frac{\varphi(l)}{l} dl, \quad (2)$$

где $\varphi(l)$ – функция плотности ММР полимера.

Пусть α – массовая доля полимерных цепей, не подвергшихся термомеханическому разрушению. Тогда характер изменения во времени первых моментов функции ММР в дискретной области (M_i^k – k -й момент на i -ом временном шаге процесса деструкции, k – номер начального момента) описывается следующим выражением:

$$M_n^k = \alpha \cdot M_{n-1}^k + (1 - \alpha) \cdot \overline{M_n^k}, \quad (3)$$

где:

$$\overline{M_n^k} = \int_0^{l_{\max}} x^k dx \int_x^{l_{\max}} \frac{\varphi(l)}{l} dl = \int_0^{l_{\max}} \frac{\varphi(l)}{l} \int_0^l x^k dx = \frac{1}{k+1} \int_0^{l_{\max}} \frac{\varphi(l)}{l} \cdot l^{k+1} dl = \frac{1}{k+1} M_{n-1}^k. \quad (4)$$

Тогда, при условии, что α является функцией времени, выполнив комплекс преобразований, получаем выражение, описывающее изменение k -го момента функции ММР в процессе ТМД:

$$M^k(t) = M^k(0) \cdot e^{\frac{k}{k+1} \int_0^t (\alpha-1) d\tau}. \quad (5)$$

Связь средневязкостной молекулярной массы с функцией ММР полимера описывается следующим выражением:

$$M_v = \left[\int_0^{l_{\max}} x^\beta \cdot \varphi(x) dx \right]^{\frac{1}{\beta}}, \quad (6)$$

где β – константа Марка-Кунна-Хаувинка. Тогда:

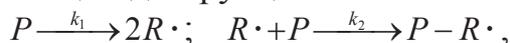
$$M_v(t) = M_v(0) \cdot e^{\frac{1}{\beta+1} \int_0^t (\alpha-1) d\tau}. \quad (7)$$

В то же время, при термомеханической обработке (нагревании и воздействии сдвигового напряжения) каучука, возможно протекание следующих химических преобразований (реакций):

1. Из одной молекулы полимера (P) происходит образование двух молекул активных радикалов (R).

2. Рекомбинация молекул полимера в результате их взаимодействия с активными радикалами.

В результате использования кинетического подхода составлена схема химических реакций деструкции:



где R – активный радикал, P – неактивный полимер, k_1 – константа скорости образования активных радикалов, k_2 – константа скорости реакции рекомбинации.

Рассматриваемая схема описывается следующим уравнением:

$$\frac{dR}{dt} = k_1 \cdot P - k_2 \cdot R \cdot P, \quad (8)$$

где P – массовая концентрация полимера, R – массовая концентрация образующихся активных радикалов.

Так как $R(0)=0$ решение уравнения (8) имеет вид:

$$R(t) = -\frac{k_1}{k_2} (e^{-k_2 P t} - 1) = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 P t}). \quad (9)$$

Изменение концентрации активных радикалов по мере протекания разрушения каучука описывается уравнением:

$$\frac{dR(t)}{dt} = (1 - \alpha(t)) \cdot P. \quad (10)$$

С учетом (10) закон изменения β -го момента ММР полимера выглядит следующим образом:

$$M_v(t) = M_v(0) \cdot e^{-\frac{1}{P_0(\beta+1)k_2} k_1 (1 - e^{-k_2 P t})}. \quad (11)$$

Кинетические параметры k_1 и k_2 в уравнении (11) являются неизвестными величинами, для нахождения которых использовались экспериментальные данные изменения средневязкостной молекулярной массы процессов термомеханического разрушения бутадиенстирольного полимера, протекающего при различных температурных режимах. Оценка искомых констант производилась модернизированным методом покоординатного спуска, примененным ранее при идентификации кинетических параметров химических реакций термоокислительной деструкции полимеров в растворе [3].

Таблица 1 - Значения констант скоростей химических реакций ТМД

Температура ТМД, [°C]	k_1 , [с ⁻¹]	k_2 , [л·с ⁻¹ /моль]
100	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
120	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$

Результаты моделирования динамики средневязкостной молекулярной массы полимера, рассчитанные с использованием формулы (15) и их соответствие экспериментально полученным значениям отражены на рис. 1 и занесены в таблицу 2.

Таблица 2 - Величины погрешностей расчета

Температура ТМД, [°C]	Величина средней относительной приведенной погрешности расчета M_v , [%]
100	2,83
120	2,17
Среднее значение	2,50

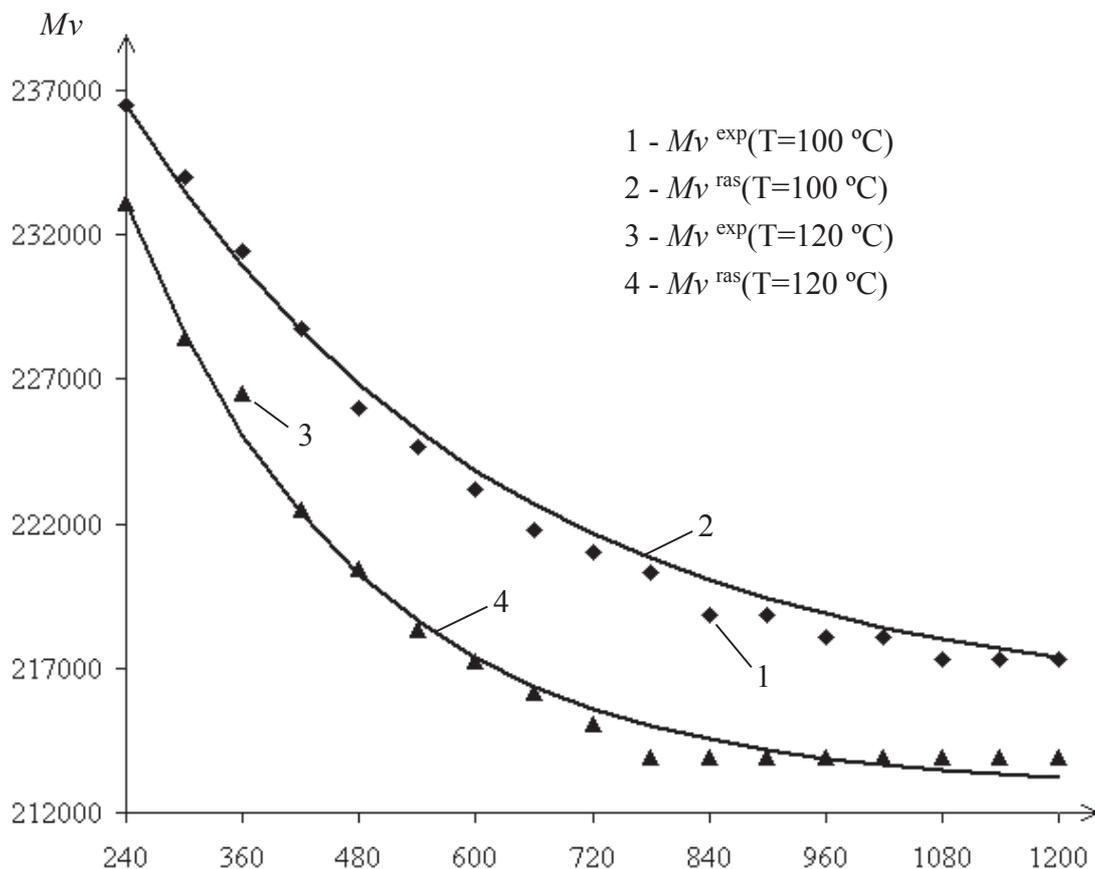


Рисунок 1 – Экспериментальные и рассчитанные с помощью зависимости (11) значения средневязкостной молекулярной массы деструктурируемого полимера t, c

Выполненные расчеты подтверждают адекватность разработанной модели, описывающих динамику изменения произвольного момента ММР полимера в процессе ТМД, что предоставляет возможность восстановления молекулярно-массового распределения полимера в текущий момент времени проведения термомеханического воздействия [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. – Воронеж, 2012 г. – 838 с.
2. Monitoring and Estimation of Basic Quality Parameters of Polymers During the Degradation Process in Grout / S. Tikhomirov, M. Se-

menov, I. Khaustov, A. Khvostov, A. Popov // Advances in Environmental Biology. –2014. – № 8 (10). – P. 283-289.

3. Попов А.П. Системный анализ, моделирование и управление периодическим процессом термоокислительной деструкции полимеров в растворе: Дис. ... канд. тех. наук. Воронеж: ВГУИТ, 2015. – С. 99-104.

4. Моделирование спектров механических потерь в эластомерах семейством универсальных распределений Пирсона [Текст] / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, А.А. Хвостов, М.А. Зайчиков // Системы управления и информационные технологии. – 2007. – №4(30).– С. 220-224.

УДК 630.377.4

В.С. Исаченков, ассист.;

В.А. Симанович, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск);

С.С. Карпович, канд. техн. наук
(БНТУ, г. Минск);

А.Ю. Сулимчик, студ.;

К.С. Обламский, студ.
(БГТУ, г. Минск)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕСНОЙ ТРЕЛЕВОЧНОЙ МАШИНЫ С ПРИЦЕПНЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ОБОРУДОВАНИЕМ, КАК ДИНАМИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА

В Республике Беларусь в настоящее время по хлыстовой технологии трелевки заготавливается около 1,7 млн. м³ древесного сырья. Для такой технологии лесозаготовок основной проблемой является преодоление участков трелевочного и магистрального волоков со слабой несущей способностью грунтов. Поставленная задача может быть решена оснащением колесных трелевочных машин (КТМ) прицепным технологическим оборудованием (ПТО), что позволит перераспределить нагрузки и крутящие моменты на полуосях КТМ, увеличить проходимость, снизить затраты времени, тем самым увеличить производительность.

Постановка задачи. Разработать математическую модель движения КТМ с ПТО, и определить его основные параметры.

Задача была решена разработкой математической модели на основе синтеза динамических звеньев входящих в систему КТМ с ПТО при различных вариантах опорной системы и конструктивных типов технологического оборудования [1, 2].