

**СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМ ПРОТОТИПИРОВАНИЕМ ПОЛИМЕРОВ****И.П. Таранец¹, Г.О. Рытиков¹, Ф.А. Доронин¹, М.А. Савельев², В.Г. Назаров¹**

¹Московский политехнический университет (Московский Политех), ул. Большая Семеновская, 38, Москва, Российская Федерация, 107023

E-mail: qwerty818@mail.ru, gr-yandex@yandex.ru, f.a.doronin@mospolytech.ru, 110505n@gmail.com

²Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН), ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, Москва, Российская Федерация, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

В работе предложены подходы к структурно-функциональному моделированию полимеров, используемых в аддитивном прототипировании. Проведен сравнительный анализ эмпирического и аналитического подходов к моделированию кинетики формирования поверхностного функционального фтор- и кислородсодержащего слоя в полимерах, основанных на расчете свойств исследуемого материала с использованием экспериментальных данных и аналитических расчетов.

Ключевые слова: аддитивное прототипирование, математическое моделирование, полимеры, поверхностная модификация

**STRUCTURAL-FUNCTIONAL MATHEMATICAL MODELING
OF ADDITIVE MANUFACTURING POLYMERS****I.P. Taranets¹, G.O. Rytikov¹, F.A. Doronin¹, M.A. Saveliev², V.G. Nazarov¹**

¹Moscow Polytechnic University (Moscow Polytech), st. Bolshaya Semenovskaya, 38, Moscow, Russian Federation, 107023

E-mail: qwerty818@mail.ru, gr-yandex@yandex.ru, f.a.doronin@mospolytech.ru, 110505n@gmail.com

²Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, 65/6 Profsovnaya str, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

The paper proposes approaches to the analytical structural modeling of polymers used in additive manufacturing. A comparative analysis of the empirical and analytical approaches to modeling the kinetics of the formation of a functional surface fluorine and oxygen-containing layer in polymers based on the calculation of the properties of the material using experimental data and analytical calculations has been carried out.

Key words: additive manufacturing, mathematical modeling, polymer, surface modification

Для цитирования:

Таранец И.П., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Савельев М.А., Назаров В.Г. Структурно-функциональное математическое моделирование полученных аддитивным прототипированием полимеров. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 31–36. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.6.

For citation:

Taranets I.P., Rytikov G.O., Doronin F.A., Saveliev M.A., Nazarov V.G. Structural-functional mathematical modeling of additive manufacturing polymers. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 31–36. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.6.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач прикладного материаловедения является улучшение эксплуатационных характеристик материалов, применяемых в различных сферах науки и промышленности, включая аддитивное прототипирование [1, 2]. Установлена устойчивая тенденция к замещению металлических и керамических материалов на композиты, изготовленные на полимерной основе [3], к закономерностям которой следует отнести сочетание относительной простоты механической обработки полимеров с возможностью получения широчайшего спектра тех или иных функциональных свойств, которые могут быть приданы материалам этого класса различными методами структурирования (поверхностными, объемными или комбинированными) [4–6]. Объемная модификация, как правило, основана на введении в полимер твердофазных и жидкофазных ингредиентов на этапе их изготовления [7]. При этом объемная модификация может оказывать разнонаправленное воздействие на свойства исходной полимерной матрицы. Для компенсации негативных и обеспечения позитивных синергетических эффектов обычно применяют методы поверхностной модификации [8]. Одним из наиболее изученных и широко применяемых методов поверхностной модификации является газофазная обработка поверхности полимеров и изделий на их основе модифицирующими смесями [9, 10]. При этом химически активными реагентами в таких смесях являются фтор, серный ангидрид, атомарный кислород и другие эффективные окислители [11, 12]. Несмотря на то, что результаты газофазной модификации разных полимерных матриц в значительной степени изучены, моделирование кинетики формирования фтор- и кислородсодержащих слоев в результате поверхностного структурирования полимеров является актуальной научной задачей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными объектами исследования являлись полимеры, используемые при аддитивном прототипировании, в качестве филаментов (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС)) или полимерных подложек (ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ПП – полипропилен ПВХ – поливинилхлорид ПЭТ – полиэтилентерефталат, СКЭПТ – резина на основе этиленпропиленового каучука, БК – резина на основе бутилкаучука, БНК – резина на основе бутадиен-нитрильного каучука). Поверхностную модификацию выполняли

методом газофазного фторирования газовой смесью 15% F₂/0.5% O₂/84.5% He и 7.5% F₂/10% O₂/82.5% He в предварительно вакуумированном реакторе из нержавеющей стали [13]. Процесс модификации контролировали по степени фторирования C_A^F, кг/м². Величина степени фторирования является интегральным параметром, отражающим количество содержащегося фтора в образце (преимущественно в его поверхностном слое) в результате реакций замещения, присоединения и деструкции, отнесенное к обрабатываемой площади поверхности материала.

ТЕОРИЯ

При моделировании кинетики формирования поверхностных интегрированных фтор- и кислородсодержащих слоев в полимерах исследовали зависимость степени модификации от продолжительности трансформирующей технологической обработки исходной полимерной матрицы. В соответствии с [13]: степень модификации исходного полимера равна нулю; степень модификации полимера, подвергавшегося длительной (более 72 ч) обработке, с увеличением продолжительности газофазной обработки практически не изменяется; процесс модификации описывается в математическом смысле гладкими непрерывными функциями.

При этом аппроксимация экспериментальных данных должна осуществляться бипараметрическими линейно-, экспоненциально- и логарифмически- гиперболическими математическими функциями вида (1-3) и сопровождаться максимизацией коэффициента детерминации R² (4) [14]:

$$C(t) = 1/(a \cdot t + b), \quad (1)$$

$$C(t) = 1/(a \cdot e^t + b), \quad (2)$$

$$C(t) = 1/(a \cdot \ln t + b), \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c_{calc,i})^2}{\sum_{i=1}^N (c_i - \bar{c})^2} \quad (4),$$

где C(t) – непрерывная аппроксимирующая функция; a, b – параметры регрессионной модели; t – продолжительность модификации, R² – коэффициент детерминации; {c_i}_N и {c_{calc,i}}_N, соответственно, множества экспериментальных и расчётных значений, \bar{c} – среднее арифметическое степени модификации, N – количество измерений.

Фундаментальный научный подход к моделированию кинетики модификации основан на постулировании возможности реализации прямых и

обратных процессов трансформации структуры полимеров. При формировании соответствующей аналитической модели применяют классические техники решения систем бипараметрических дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих взаимосвязь между скоростью процесса модификации достигнутым значением степени модификации (безразмерная величина с диапазоном значений от 0 до 1, равная отношению степени модификации к её максимально возможному значению) и продолжительностью модифицирующей обработки полимера [15]:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \alpha_1 \cdot n - \beta_1 \cdot c \\ \frac{dn}{dt} = -\alpha_2 \cdot n + \beta_2 \cdot c \end{cases} \quad (5)$$

где c – нормированная степень модификации, n – доля модификатора в газовой смеси, t – время (с); α_1 – частота актов реакции модификации (с^{-1}), α_2 – общая скорость расходования модифицирующего реагента (с^{-1}), β_1 – интегральная скорость процессов десорбции продуктов реакции (с^{-1}), β_2 – скорость реакции образования соединений, способных обеспечивать вторичную модификацию экспериментальных образцов (сек^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные значения степени фторирования экспериментальных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения степени фторирования образцов при различной продолжительности модификации

Продолжительность модификации, ч.	Степень фторирования C_A^F , г/м ²						
	ПЭНП	ПП	ПВХ	ПЭТ	СКЭПТ	БК	БНК
0.5	0.24 ± 0.02	0.37 ± 0.04	0.19 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.7 ± 0.1	0.50 ± 0.1	1.80 ± 0.2
1.0	0.34 ± 0.03	0.62 ± 0.06	0.38 ± 0.04	1.20 ± 0.1	1.10 ± 0.1	0.8 ± 0.1	2.80 ± 0.3
1.5	0.42 ± 0.04	0.69 ± 0.07	0.45 ± 0.05	1.40 ± 0.1	1.50 ± 0.2	1.0 ± 0.1	3.50 ± 0.4
3.0	0.47 ± 0.05	0.71 ± 0.07	0.47 ± 0.05	1.50 ± 0.2	1.70 ± 0.2	1.2 ± 0.1	6.20 ± 0.5

Различия степени модификации разных полимеров при равной продолжительности процесса обработки свидетельствуют о существенном влиянии химического состава и строения полимера на эффективность индуцированных трансформационных процессов. Степень модификации резин на основе БНК и СКЭПТ во всех случаях существенно выше (по сравнению с полиолефинами), что обусловлено химическим строением каучуков и особенностями структуры резины, определяющими скорость диффузии молекул фтора в ней. Более высокая скорость фторирования резин обусловлена значительным количеством ненасыщенных связей в их составе, способствующих протеканию реакций присоединения фтора, и более высокими величинами коэффициента диффузии по сравнению с полиолефинами, что приводит к распространению реакции на большую глубину.

Представленные в таблице 1 экспериментальные данные хорошо ($R^2 \geq 0.95$) аппроксимируются уравнениями

$$C_F(t) = t/(a \cdot t + b) \quad (6a)$$

в котором параметр $(1/a)$ характеризует продолжительность модификации к бесконечности:

$$C_F(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{t}{a \cdot t + b} \right) = 1/a \quad (6b)$$

а параметр $(1/b)$ характеризует скорость изменения степени фторирования полимерной матрицы при незначительной (<5 мин) продолжительности модификации:

$$\frac{dC_F}{dt}(0) = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{b}{(a \cdot t + b)^2} \right) = 1/b \quad (6b)$$

Полученные методами корреляционно-регрессионного анализа результаты спецификации параметров кинетических моделей степени модификации представлены в табл. 2.

Полученная эмпирическая модель носит обобщённый характер и позволяет с высокой точностью прогнозировать значение степени фторирования поверхностных слоёв ряда полимеров, модификация которых была осуществлена при одинаковых условиях.

Те же самые экспериментальные данные хорошо ($R^2 \geq 0.94$) аппроксимируются так:

$$C(t) = C_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1+t/\tau} \right) \quad (7)$$

в котором величина C_∞ имеет смысл предела степени модификации при стремлении её продолжительности к бесконечности, а параметр τ характеризует время, в течение которого достигается степень модификации, соответствующая половине C_∞ . Полученная модель также носит обобщённый

характер и позволяет с высокой точностью прогнозировать результаты технологических процессов поверхностной модификации полимеров.

Результаты спецификации параметров кинетических моделей типа (7) представлены в табл. 3.

Таблица 2

Параметры моделей кинетики газофазной поверхностной модификации некоторых полимерных материалов при аппроксимации экспериментальных данных функцией уравнения (6а)

Исходный полимер	a (м ² /г)	b (м ² ·мин/г)	R ²
ПЭНП	1.30 ± 0.1	93 ± 9	0.99 ± 0.01
ПП	0.80 ± 0.3	53 ± 5	0.98 ± 0.01
ПВХ	1.20 ± 0.2	97 ± 9	0.99 ± 0.01
ПЭТ	0.30 ± 0.1	39 ± 4	0.94 ± 0.05
СКЭПТ	0.40 ± 0.1	28 ± 3	0.99 ± 0.01
БК	0.60 ± 0.1	39 ± 4	0.99 ± 0.01
БНК	0.06 ± 0.02	18 ± 2	0.97 ± 0.01

Таблица 3

Параметры моделей кинетики поверхностной модификации полимеров при аппроксимации экспериментальных данных

Исходный полимер	C _∞ , г/м ²	τ, мин.	R ²
ПЭНП	0.77 ± 0.08	73 ± 7	0.99 ± 0.01
ПП	1.30 ± 0.2	69 ± 7	0.97 ± 0.02
ПВХ	0.83 ± 0.09	81 ± 8	0.98 ± 0.01
ПЭТ	3.30 ± 0.4	130 ± 20	0.94 ± 0.05
СКЭПТ	2.50 ± 0.3	70 ± 7	0.97 ± 0.02
БК	1.70 ± 0.2	66 ± 7	0.99 ± 0.01
БНК	17.00 ± 2	310 ± 30	0.95 ± 0.05

Степень модификации БНК значительно выше, чем у всех остальных образцов. Минимальные степени модификации характерны для ПВХ и ПЭНП, что обусловлено разницей в кинетике фторирования аморфных и кристаллических областей полимеров. При этом для достижения полумаксимальной степени модификации образцам на основе БК, ПП, СКЭПТ, ПЭНП и ПВХ требуется приблизительно одинаковое время (~75 мин), тогда как ПЭТ и БНК необходимо фторировать для достижения аналогичного результата соответственно в ~2 и в ~4.5 раза дольше. Вышеуказанные особенности, вероятно, обусловлены значительным количеством ненасыщенных связей в составе резин, способствующих протеканию быстрых реакций с присоединением и замещением фтора, и его высокими коэффициентами диффузии в эластомерах по сравнению с полиолефинами.

Таким образом, сравнительный анализ разных подходов обеспечивает возможность оперативной количественной характеристики результатов технологического процесса [16] и/или эксперимента, однако допускает одновременное использование различных моделей аппроксимации, что создает неопределённость и неоднозначность при выборе прогностической модели, осуществляемом на этапах проектирования и разработки новых

структурированных полимеров.

Преобразование модели (7) к виду:

$$c(t) = C(t)/C_{\infty} = 1 - (1 + t/\tau)^{-1} \quad (8)$$

где C_∞ – степень модификации при ее бесконечной продолжительности; t – продолжительность модификации; τ – продолжительность, в течение которого достигается степень модификации, соответствующая половине C_∞; позволяет ввести безразмерную величину c(t), определяющую «нормированную степень модификации» полимера, используемую в рамках фундаментального научного подхода к моделированию процессов модификации.

$$c(t) = \frac{\alpha_1 \cdot n_0 \cdot (\exp(\lambda_1 \cdot t) - \exp(\lambda_2 \cdot t))}{\sqrt{(\alpha_2 + \beta_1)^2 - 4 \cdot (\alpha_2 \cdot \beta_1 - \alpha_1 \cdot \beta_2)}} \quad (9a)$$

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\alpha_2 + \beta_1}{2} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 \cdot (\alpha_2 \cdot \beta_1 - \alpha_1 \cdot \beta_2)}{(\alpha_2 + \beta_1)^2}} \right) \quad (9b)$$

С учетом вышеуказанных соотношений между параметрами модели, зависимость функции c(t) носит колоколообразный характер и, в общем случае, соотносится с полученными эмпирическими моделями (6) и (7) только при относительно небольшой продолжительности модификации. Однако, если в процессе газофазной поверхностной

модификации поддерживать относительную концентрацию основного реагента n постоянной, то полуаналитическая кинетическая модель существенно упрощается к виду:

$$\frac{dc}{dt} = \alpha_1 \cdot n_0 - \beta_1 \cdot c \quad (10)$$

где n_0 – постоянная концентрация основного реагента; c – нормированная степень модификации.

Общим решением дифференциального уравнения (10) является экспоненциально-гиперболическая модель:

$$c(t) = \frac{\alpha_1 \cdot n_0}{\beta_1} \cdot (1 - \exp(-\beta_1 \cdot t)) = A \cdot (1 - 1/\exp(B \cdot t)) \quad (11)$$

где α_1 – скорость трансформации структуры; β_1 – интегральная скорость процессов десорбции основного реагента из полимера; A и B – обобщенные параметры, которые можно определить с помощью метода наименьших квадратов на основании количе-

ственного анализа результатов гравиметрических измерений. В приближении $B \ll 1$: $\exp(B \cdot t) \cong 1 + B \cdot t$) вследствие чего уравнение (11) переходит к виду (8), что свидетельствует об универсальной иерархии связей между аналитическими и эмпирическими моделями – полуаналитическая модель обобщает полуэмпирические и переходит в них в асимптотических случаях.

Разработанные математические модели были применены для прогнозирования и выбора режимов модификации филаментов 3D-печати на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС). С помощью методов численного эксперимента были получены наиболее вероятные значения степеней модификации АБС-филаментов газовыми смесями фтора и кислорода и инертного газа (7,5%F₂/10%O₂/82,5%He) и были выполнены численные оценки погрешности соответствующей величины при различной продолжительности поверхностной модификации (рисунок).

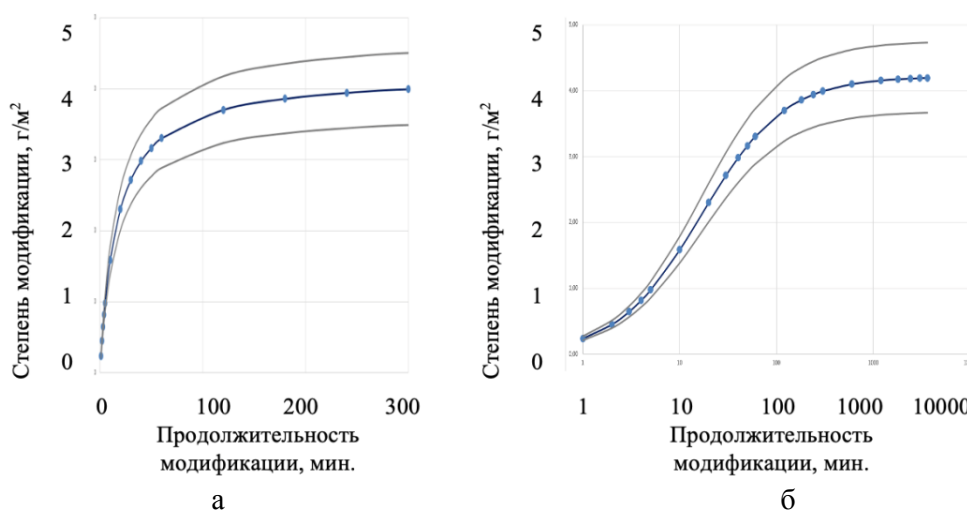


Рис. 1. Экспериментальные результаты (а) и прогнозирование (б) зависимости степени модификации АБС-филамента от продолжительности модификации газовой смесью фтора и кислорода и гелия (7.5%F₂/10%O₂/82.5%He)

Время достижения половины от максимально возможной степени модификации (4.2 ± 0.5 г/м²) составляет $20(\pm 3)$ мин. Парето-оптимальная степень модификации (80% от максимума) будет достигнута за ~ 70 мин.

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены два подхода к моделированию кинетики формирования поверхностного функционального фтор- и кислородсодержащего слоя – эмпирический и полуаналитический. Основное преимущество первого подхода заключается в получении математических моделей высо-

кой точности с целью дальнейшего прогнозирования изменения свойств полимеров на основе экспериментальных данных. Второй подход сочетает в себе решения в аналитической форме, способствующие формированию обобщенной количественной модели кинетики модификации и автоматизированность численных методов. Оба метода в совокупности, образуя комплексный подход, позволяют улучшить качество и точность исследования при изучении и прогнозировании свойств полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образова-

ния Российской Федерации (Государственное задание Минобрнауки России FZRR-2023-0003).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. *Reverte J.M., Caminero M.Á., Chacón J.M., García-Plaza E., Núñez P.J., Becar J.P.* Materials. 2020. V. 13. 1924. DOI: 10.3390/ma13081924.
2. *Doronin F.A., Rudyak Y.V., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Nazarov V.G.* Polymer Testing. 2021. V. 99. 107209. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107209.
3. *Yuan S., Li S., Zhu J., Tang Y.* Composites Part B: Engineering. 2021. V. 219. 108903. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108903.
4. *Nemani S. K., Annavarapu R. K., Mohammadian B., Raiyan A., Heil J., Haque M. A., Abdelaal A., Sojoudi H.* Advanced Materials Interfaces. 2018. V. 5. 1801247. DOI: 10.1002/admi.201801247.
5. *Leontiadis K., Achilias D.S., Tsivintzelis I.* Polymers. 2023. V. 15. 2986. DOI: 10.3390/polym15142986.
6. *Jouyandeh M., Ganjali M. R., Aghazadeh M., Habibzadeh S., Formela K., Saeb M.R.* Polymers. 2020. V. 12. N. 8. 1820. DOI: 10.3390/polym12081820.
7. *Ferrández-Montero A., Lieblich M., Benavente R., González-Carrasco J.L., Ferrari B.* Additive Manufacturing. 2020. V. 33. 101142. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101142.
8. *Doronin F.A., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Rudyak Y.V., Nazarov V.G.* Polymers and Polymer Composites. 2023. V. 31. DOI: 10.1177/09673911221150132.
9. *Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Stolyarov V.P.* Colloid Journal. 2019. V. 81. N 2. P. 146–157. DOI: 10.1134/S1061933X1902011X.
10. *Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Gagarin M.V.* Journal of Fluorine Chemistry. 2014. V. 161. P. 120–127. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.01.021.
11. *Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rudyak Y.V., Nazarov V.G.* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. N 2. P. 422–431. DOI: 10.1134/S2070205121020088.
12. *Nazarov V.G., Stolyarov V.P.* Colloid Journal. 2016. V. 78. N 1. P. 75–82. DOI: 10.1134/S1061933X16010117.
13. *Назаров В.Г.* Поверхностная модификация полимеров: монография / В.Г. Назаров. М.: МГУПИ, 2008. 474 с. *Nazarov V.G.* Poverhnostnaya modifikaciya polimerov: monografiya / V.G. Nazarov. M.: MGUP, 2008. 474 p. (in Russian).
14. *Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Савельев М.А., Назаров В.Г.* Подход к структурно-функциональному моделированию морфологической структуры поверхности материалов на основе фторированных полимеров. Российский Химический Журнал. 2020. Т. 64. № 3. С. 63–68. DOI: 10.6060/rcj.2020643.7. *Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Nazarov V.G., Savel'ev M.A.* Russian Journal of General Chemistry. 2021. V. 91. N 12. P. 2667–2672.
15. *Cortés J.C., Navarro-Quiles A., Romero J.V., Roselló M.D.* Applied Mathematics Letters. 2017. V. 68. P. 150–156. DOI: 10.1016/j.aml.2016.12.015.
16. *Доронин Ф.А., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Савельев М.А., Таранец И.П., Назаров В.Г.* Российский Химический Журнал. 2021. Т. 65. № 4. С. 16–24. DOI: 10.6060/rcj.2021654.3. *Doronin F.A., Rudyak YU.V., Rytikov G.O., Savel'ev M.A., Taranec I.P., Nazarov V.G.* Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. N 4. P. 16–24 (in Russian).

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 11.11.2023

Received 05.06.2023
Accepted 11.11.2023