

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

SOI: [1.1/TAS](http://s-o-i.org/1.1/TAS) DOI: [10.15863/TAS](https://dx.doi.org/10.15863/TAS)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 07 Volume: 63

Published: 28.07.2018 <http://T-Science.org>

Merab M. Shalamberidze

Doctor of Technical Sciences, Professor, Faculty of Technological Engineering, Department of Design and Technology, Akaki Tsereteli State University, Kutaisi, Georgia

merab.sh@hotmail.com

Zaza P. Sokhadze

Doctor of Mathematic, Professor, Faculty of Natural Sciences, Department of Mathematics, Akaki Tsereteli State University, Kutaisi, Georgia

z.soxadze@gmail.com

SECTION 9. Chemistry and chemical technology

STUDY OF COMPOSITION AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL FACTORS OF THE STRUCTURING PROCESS OF BUTADIENE-NITRILE POLYMERS WITH LATENT HARDENER

Abstract: The article presents the results of the investigation of the composition and technological parameters of the structuring process of polymer compositions based on the butadiene-nitrile rubbers with a latent hardener LH-3. It has been experimentally proven that the strength of the materials is affected by the quantitative content of the latent hardener LH-3, as well as the activation temperature and the activation time in the process of casting the polymer compositions. The optimum values of the factors and amounts of latent hardener were laid in the technology of preparation and application of the above composites. The use of latent hardener LH-3 as a cross-linking agent for butadiene-nitrile rubbers is a very important and promising direction in the use of polymer materials for insoles of orthopedic shoes.

Key words: polymer composition, latent hardener, orthopedic footwear.

Language: Russian

Citation: Shalamberidze MM, Sokhadze ZP (2018) STUDY OF COMPOSITION AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL FACTORS OF THE STRUCTURING PROCESS OF BUTADIENE-NITRILE POLYMERS WITH LATENT HARDENER. ISJ Theoretical & Applied Science, 07 (63): 164-169.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-07-63-26> **Doi:** <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.07.63.26>

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

Аннотация: В статье приводятся результаты исследования состава и технологических параметров процесса структурирования полимерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3. Экспериментальным путем доказано, что на прочность материалов оказывает влияние количественное содержание латентного отвердителя ЛО-3, а также температура активации и время активации в процессе литья полимерных композиций. Найденные оптимальные значения факторов и количества отвердителя были заложены в основу технологии приготовления и применения вышеуказанных композитов. Использование латентного отвердителя ЛО-3 в качестве сшивающего вещества бутадиен-нитрильных каучуков является весьма важным и перспективным направлением в области применения полимерных материалов в качестве подошвы для ортопедической обуви.

Ключевые слова: полимерная композиция, латентный отвердитель, ортопедическая обувь.

The work was executed with the financial support of Shota Rustaveli National Science Foundation, grant FR № 217386

Введение:

Полимерные композиции на основе бутадиен-стирольных каучуков широко применяются в обувной промышленности. Серые вулканизаты вышеуказанных

полимерных композиций не лишены недостатков. Они характеризуются сравнительно низкими показателями на прочность, деформационную устойчивость, износостойкость, а также характеризуются сравнительно низкими



Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

показателями на сопротивление к истиранию. Кроме того, литые полимерные смеси при переработке характеризуются большой вязкостью, что отрицательно влияет на технологический процесс литья данных материалов. При серной вулканизации в полимерные композиции необходимо вводить органические соединения, такие как ускорители и активаторы вулканизации, замедлители подвулканизации и другие вещества, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для низа обуви. Также надо отметить, что в процессе вулканизации выделяется оксид серы, который считается токсичным и канцерогенным веществом, ухудшающий санитарно-гигиенические условия труда [1-4].

Перечисленные выше недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов [5-11].

Процесс создания новых полимерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков с латентным отвердителем и исследование состава и оптимизация технологических факторов процесса структурирования материалов является актуальной задачей для производства синтетических материалов в качестве низа ортопедической обуви.

Образование пространственной сетки линейных бутадиен-нитрильных полимеров с латентным отвердителем является результатом ряда нескольких последовательных и параллельных реакций, которые представляют собой различные стадии структурирования.

Объекты и методы исследования.

В ходе эксперимента использовали латентный отвердитель ЛО-3, который представляет собой соединение амфотерного характера. При нормальных условиях константа его кислотной диссоциации составляет $6,5 \cdot 10^{-15}$, а основой $3,8 \cdot 10^{-15}$. Температура диссоциации ЛО-3 составляет 140°C - 180°C , при этом происходит образование основно-кислотных групп, которые при взаимодействии линейными полимерами вызывают процесс структурирования. В качестве основы полимерной композиции использовали бутадиен-нитрильный каучук СКН-26, продукт эмульсионной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом при температуре 30°C . Для исследования процесса структурирования и определения прочности полимерных композиций использовали метод динамометрии и математический метод планирования эксперимента.

Экспериментальная часть. Исследование процесса структурирования (образование сшитых

структур полимеров) бутадиен-нитрильных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3 и определения прочности деталей низа ортопедической обуви на их основе относится к неизученным вопросам. Экспериментальный метод получения полимерной смеси для низа ортопедической обуви состоит в подборе каждого компонента в композиции и определении технологических факторов процесса структурирования. Учитывая технические характеристики латентного отвердителя ЛО-3 (температура активации) задачу исследования сформулировали следующим образом - поиск оптимальных значений следующих факторов: количества отвердителя, температура активации и время активации. Конечной целью эксперимента является определение оптимальных значений вышеуказанных факторов, влияющих на процесс структурирования и обеспечивающие максимальную величину прочности полимерных материалов (выходной параметр). Задача определения оптимальных значений технологических факторов решается в условиях влияния нескольких независимых переменных на выходной параметр. Такие задачи эффективно решаются с применением математических методов планирования и анализа эксперимента [12-13, 15-16]:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) \rightarrow \max \quad (1)$$

где x_1 - количество отвердителя, x_2 - температура активации и x_3 - время активации, y выходной параметр - прочность полимерных материалов (МПа).

Исходную задачу разделили на две части: построение математической модели объекта исследования и отыскание экстремума функции отклика.

Согласно литературным данным [12-16], зависимость прочности полимерных материалов от вышеуказанных факторов носит нелинейный характер. Исходя из вышеизложенного было принято решение о построении математической модели процесса структурирования в виде полинома третьего порядка с тремя переменными:

$$y(x_1, x_2, x_3) = \sum_{j=0}^m A_j x_1^{p_j} x_2^{r_j} x_3^{s_j}, \\ 0 \leq p_j, r_j, s_j \leq 3, 0 \leq p_j + r_j + s_j \leq 3 \quad (2)$$

Для построения подобной регрессии эксперимента, использовали метод регрессионного анализа в матричной форме. Расчет коэффициентов уравнений регрессий (2) A_i производили с помощью рабочей матрицы.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

Коэффициенты регрессий (2) имеют следующие значения:

$A_0 = 592,97254$	$A_1 = 215,54788$	$A_2 = -995,2023$
$A_3 = -421,75068$	$A_4 = 1,86742$	$A_5 = 497,17012$
$A_6 = -21,75762$	$A_7 = -251,60345$	$A_8 = 2,1895$
$A_9 = 588,64734$	$A_{10} = 0,16032$	$A_{11} = -65,89021$
$A_{12} = -3,2586$	$A_{13} = -0,17604$	$A_{14} = -1,41186$
$A_{15} = 18,50235$	$A_{16} = -2,57935 \cdot 10^{-3}$	$A_{17} = 79,14542$
$A_{18} = -197,14235$	$A_{19} = -0,81217$	

Таким образом, модель (1) с коэффициентами A_j (2) имеет следующий вид:

$$Y = 592,97254 + 215,54788 \cdot x_1 - 995,2023 \cdot x_2 - 421,75068 \cdot x_3 + 1,86742 \cdot x_1^2 + 497,17012 \cdot x_2^2 - 21,75762 \cdot x_3^2 - 251,60345 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,1895 \cdot x_1 \cdot x_3 + 588,64734 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,16032 \cdot x_1^3 - 65,89021 \cdot x_2^3 - 3,2586 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 0,17604 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - 1,41186 \cdot x_3^3 + 18,50235 \cdot x_2 \cdot x_3^2 - 2,57935 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_3^2 + 79,14542 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - 197,14235 \cdot x_2^2 \cdot x_3 - 0,81217 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (3)$$

Значимость коэффициентов математической модели (3) определяли по критерию Стьюдента. Рассматривались только те коэффициенты, для которых значение критерия было одного порядка [12-13]. Однородность дисперсий оценивали с помощью критерия Кохрена, а адекватность регрессий (3) по критерию Фишера. Критерий Кохрена $K_k = 0,29$ и критерий Фишера $K_\phi = 0,21$. Значение критерий Фишера для всех экспериментов не превышает 1 и доверительная вероятность равна 0,95.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученная математическая модель (3) адекватна эксперименту. На основании полученной математической модели (3) можно заключить, что в рамках экспериментального пространства все факторы значимые и оказывают влияние на прочность бутадиен-нитрильных полимерных композиций с латентным отвердителем ЛО-3, о чем свидетельствует наличие членов регрессии, содержащих x_1 , x_2 и x_3 .

На основании имеющейся информации о виде регрессии, дальнейшую работу направили к исследованию второй задачи – нахождению оптимальных условий проведения процесса структурирования бутадиен-нитрильных полимерных композиций с латентным отвердителем ЛО-3.

Согласно методике нахождения экстремума [12-13], точки максимума функции отклика определяли с помощью системы уравнений (4), а сама система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} 215,544788 + 3,73484 \cdot x_1 - 251,60345 \cdot x_2 + 2,1895 \cdot x_3 + 0,48096 \cdot x_1^2 - 6,572 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,35208 \cdot x_1 \cdot x_3 - 2,57935 \cdot 10^{-3} \cdot x_3^2 + 79,14542 \cdot x_2^2 - 0,81217 \cdot x_2 \cdot x_3 = 0 \\ -995,2023 + 994,34024 \cdot x_2 - 251,60345 \cdot x_1 + 588,64734 \cdot x_3 - 197,67063 \cdot x_2^2 - 3,2586 \cdot x_1^2 + 18,50235 \cdot x_3^2 + 158,29084 \cdot x_1 \cdot x_2 - 394,2847 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,81217 \cdot x_1 \cdot x_3 = 0 \\ -421,75068 - 43,51544 \cdot x_3 + 2,1895 \cdot x_1 + 588,64734 \cdot x_2 - 0,16032 \cdot x_1^2 - 4,23558 \cdot x_3^2 + 37,0047 \cdot x_2 \cdot x_3 - 5,1387 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_3 - 197,14235 \cdot x_2^2 - 0,81217 \cdot x_1 \cdot x_2 = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Нелинейную систему уравнений (4) решали методом Ньютона-Канторовича, которому характерна достаточная устойчивость и сходимость.

Для корней этой системы вычисляли значения функции отклика: $Y_{\max}(x_1^*, x_2^*, x_3^*) = 29,4$ МПа

$x_1^* = 3,152$ количество отвердителя, мас. ч.

$x_2^* = 170,2^\circ C$, температура активации

$x_3^* = 2,714$ мин., время активации

На рисунках 1, 2 и 3 представлены геометрические интерпретации математической модели (3) эксперимента в декартовых системах координат, в которых по вертикальной оси отложены натуральные значения функции (3) и соответствующие линии уровней построенных поверхностей.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

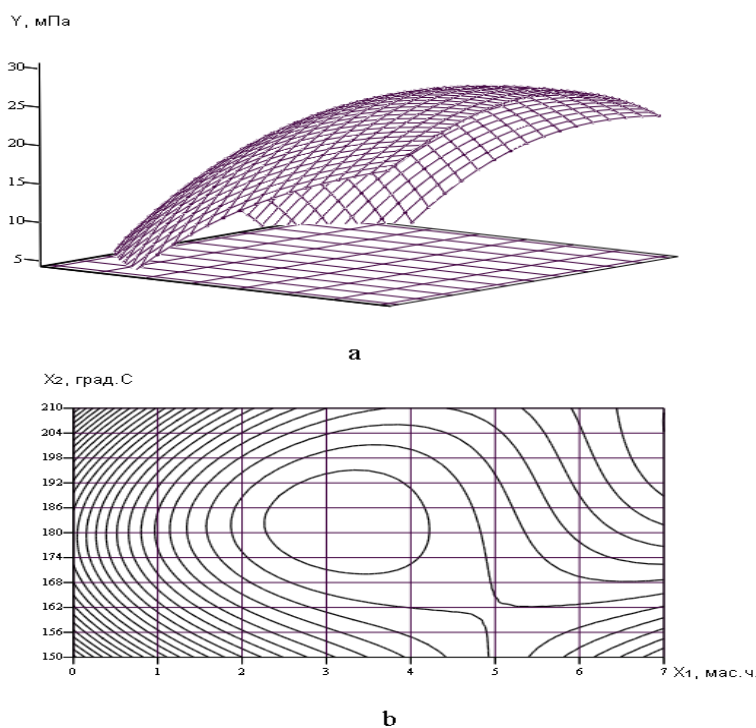


Рис. 1. Зависимость прочности (а) бутадиен-нитрильных полимеров от количества отвердителя и температуры активации (б) материалов

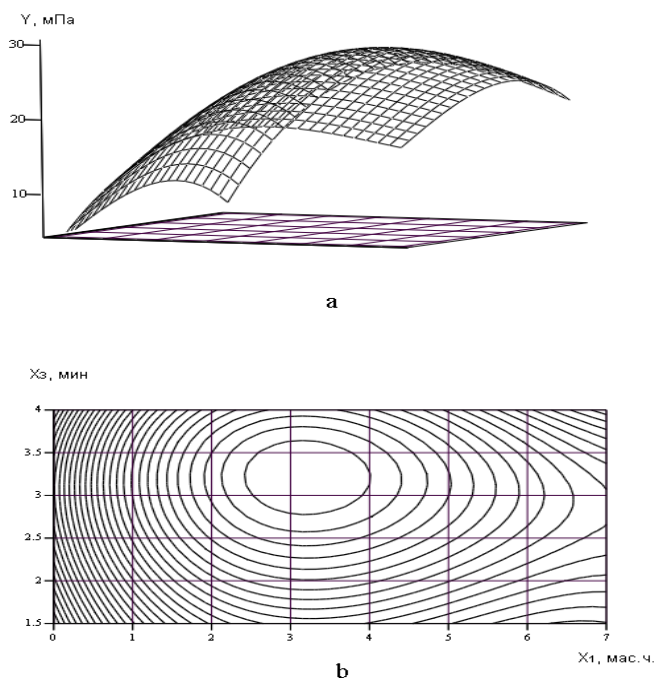


Рис. 2. Зависимость прочности (а) бутадиен-нитрильных полимеров от количества отвердителя и времени активации (б) материалов

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.156
ESJI (KZ) = 4.102
SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260

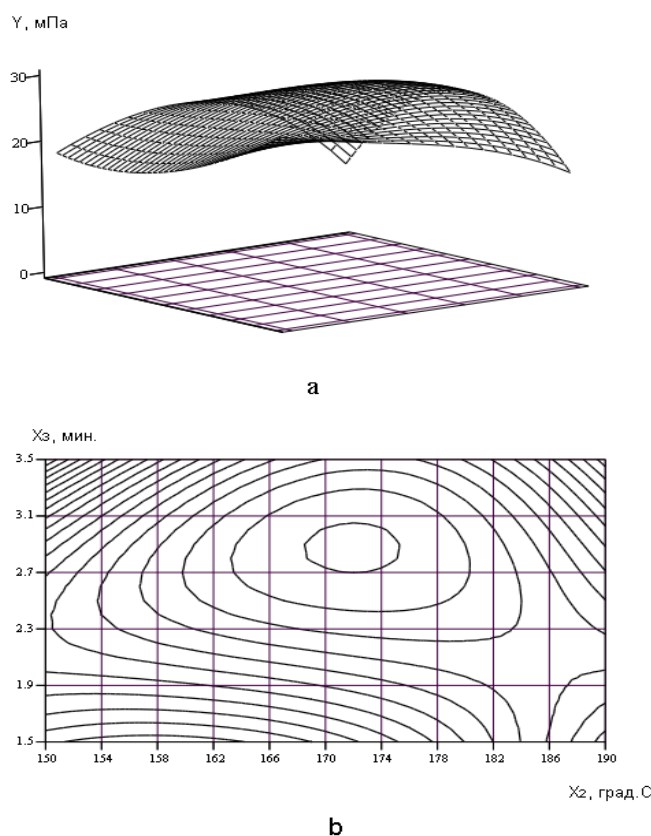


Рис. 3. Зависимость прочности (а) бутадиен-нитрильных полимеров от температуры активации и времени активации

Заключение:

Таким образом, найденные оптимальные значения факторов, которые влияют на прочность структурированных полимерных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3, были заложены в основу технологии приготовления и применения вышеуказанных композитов. При использовании латентного отвердителя ЛО-3 в полимерных композициях образуются более высокопрочные материалы и изделия на их основе становятся более надежными и стабильными при

эксплуатации. Кроме того, применение латентного отвердителя ЛО-3 в разработанных полимерных композициях позволяет исключать из рецептуры токсичных структурирующих агентов, что улучшает санитарно-гигиенические условия труда. Использование латентных отвердителей в бутадиен-нитрильных каучуках в качестве структурирующего агента является весьма важным и перспективным направлением в области применения полимерных материалов для низа ортопедической обуви.

References:

1. Dontsov A.A. (1978), Protsessyi strukturirovaniya elastomerov. M.: Himiya, 228 p.
2. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. (1981), Himiya elastomerov. M.: Himiya, 373 p.
3. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. (1979), Vzaimopronikayushchie polimernye setki. Kiev, Naukova dumka., 160 p.
4. Shalamberidze M. M. (2004), Teoreticheskie osnovyi tehnologii primeneniya obuvnyih polimernyih kompozitsionnyh materialov s latentnyimi otverditelyami. Diss. na soisk. uch.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHHI (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

- stepeni Dokt. Teh. Nauk. Moskva, MGUDT, 294 p.
5. M. M. Shalamberidze. Z.V.Kopadze, N.Z.Lomtadze. (2008), Issledovanie protsessa strukturovaniya obuvnyih poliuretanovyih kleev s latentnyim otverditelem. Tom 51, №2. Ivanovo, 43-46 p.
 6. M. M. Shalamberidze. Z.V.Kopadze, N.Z.Lomtadze. (2009), Issledovanie protsessa strukturovaniya poliuretanovyih kleev metodami termicheskogo analiza. Izvestiya VUZ-ov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. Tom 52, №5. Ivanovo, 50-52 p.
 7. Shalamberidze, M. M., and L. M. Poluhina. "Patent № 2203912. Polimernaya kompozitsiya dlya niza obuvi. S 08 L 9/00, S 08 K 13/02." Byul 13.
 8. Shalamberidze, M. M., and L. M. Poluhina. "Patent № 2227801. Kleevaya kompozitsiya. S 09 J 111/00." Byul 12.
 9. Shalamberidze, M. M., Chesunova, A. G., Vasenin, R. M., & Kuzin, S. K. (1990). Issledovanie protsessa strukturovaniya dvuhkomponentnyih poliuretanovyih kleev. Izvestiya VUZov. Tehnologiya legkoy promyshlennosti, (5), 58-61 p.
 10. Shalamberidze MM (2018) INVESTIGATION OF THE DENSITY OF THE SPATIAL GRID OF SYNTHETIC STRUCTURED BUTADIENE-STYRENE RUBBERS FOR THE BOTTOM OF ORTHOPEDIC FOOTWEAR. ISJ Theoretical & Applied Science, 06 (62): 171-175.
 11. Shalamberidze MM (2018) DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON THE SYNTHETIC RUBBERS. ISJ Theoretical & Applied Science, 06 (62): 166-170.
 12. Tihomirov V.V. (1974) Planirovanie i analiz ehksperimenta pi provedenii issledovaniy v legkoj promyshlennosti. M.: Legkaya industriya, 1974, 262 p.
 13. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. (1985) Optimizatsiya ehksperimenta v himii i himicheskoy tekhnologii. M.: Vysshaya shkola, 1985, 327 p.
 14. Skachkov V.V., Torner R.V., Strungur YU.V., Reutov S.V. (1984) Modelirovanie i optimizatsiya ehkstruzii polimerov. L.: Himiya, 1984, 152 p.
 15. Uvarov V.V. (1984) Matematicheskij analiz. M.: Vysshaya shkola, 1984, 386 p.
 16. Krasnov B.YA. (1973) Metody statisticheskoy obrabotki rezul'tatov ispytaniy obuvnyh materialov pri ocenke ih kachestva. M.: CNIITEHIllegprom, 1973, 40 p.

