

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (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	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

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

Year: 2018 Issue: 06 Volume: 62

Published: 30.06.2018 <http://T-Science.org>

M. M. Shalamberidze

Merab 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

SECTION 25. Technologies of materials for the light and textile industry

INVESTIGATION OF THE DENSITY OF THE SPATIAL GRID OF SYNTHETIC STRUCTURED BUTADIENE-STYRENE RUBBERS FOR THE BOTTOM OF ORTHOPEDIC FOOTWEAR

Abstract: The article deals with the formation of crosslinked structures of hydrocarbon polymers SBR-30, SBR-50 and SBR-70 with a latent hardener LH-3 and with sulfuric vulcanizing groups. The results of the investigation of the influence of the latent hardener LH-3 and sulfuric vulcanizing groups on the physical parameters of the spatial grid of structured butadiene-styrene rubbers are presented. It has been experimentally proven that the new spatially crosslinked styrene-butadiene styrene elastomers based on the latent hardener LH-3 have all the complex properties inherent in mesh polymers. The most significant features include their ability to have large reversible deformations, which is important for orthopedic insoles production. Based on experimental data, it has been proved that the most promising material for orthopedic insoles is a polymer composition based on the styrene-butadiene rubber SBR-30 with a latent hardener LH-3.

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

Language: Russian

Citation: 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.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-62-31> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.06.62.31>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Аннотация: В статье рассмотрены вопросы образования шитых структур углеводородных полимеров СКС-30, СКС-50 и СКС-70 как с латентным отвердителем ЛО-3, так и серными вулканизирующими группами. Приведены результаты исследования влияния латентного отвердителя ЛО-3 и серных вулканизирующих групп на физические параметры пространственной сетки структурированных бутадиен-стирольных каучуков. Экспериментальным путем доказано, что новые пространственно шитые бутадиен-стирольные эластомеры на основе латентного отвердителя ЛО-3 обладают всеми комплексами свойств, присущих сетчатым полимерам. К наиболее существенным особенностям относятся их способность к большим обратимым деформациям, что немаловажно для производства ортопедических супинаторов. На основе экспериментальных данных доказано, что наиболее перспективным материалом в качестве ортопедических супинаторов является полимерная композиция на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30 с латентным отвердителем ЛО-3.

Ключевые слова: полимерная композиция, латентный отвердитель, ортопедические супинаторы.

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

Введение:

Процесс образования шитых структур углеводородных полимеров представляет собой комплекс сложных и многостадийных химических реакций. Теоретические вопросы

образования пространственных структур в линейных полимерных материалах рассмотрены в трудах многих исследователей [1-5].

Реакции шивания полимеров следует отнести к межмолекулярным реакциям.



Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (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	

Структурирование сопровождается модификацией основной цепи макромолекул полимеров как за счет присоединения фрагментов агента сшивания, так и за счет развития процессов изомеризации и циклизации макромолекул полимеров под действием сшивающих агентов или продуктов их превращения. Учет этих реакций весьма важен, так как из-за их протекания сшитая структура полимеров представляет собой существенно измененные по сравнению с исходными линейными макромолекулами системы не только вследствие образования химических поперечных связей, но и за счет появления участков в линейных цепях с нарушенной регулярностью чередования звеньев [6-16].

В химической промышленности наиболее широко изучены и внедрены серные вулканизирующие группы в качестве структурирующего агента бутадиен-стирольных полимерных композиций. Но эти структурирующие агенты не лишены недостатков. К недостатку серной вулканизации относится необходимость введения в полимерную систему ускорителей вулканизации, замедлителей подвулканизации, активаторов и других агентов, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для ортопедических супинаторов. Вулканизаты, применяемые в промышленности характеризуются сравнительно низкими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами. Кроме того, в процессе серной вулканизации выделяется оксид серы, который считается токсичным и канцерогенным веществом, ухудшающие санитарно-гигиенические условия труда [1-4].

Перечисленные выше недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов. Использование латентного отвердителя ЛО-3 ("скрытые" отвердители - это вещества, проявляющие свою активность при повышенных температурах, 120-160°C) и исследования закономерностей образования трехмерной сетки структурированных полимеров и физических параметров пространственной сетки с целью прогнозирования технологических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов является актуальной проблемой для производства ортопедических супинаторов [7, 10-16].

Объекты и методы исследования:

В ходе эксперимента использовали бутадиен-стирольные каучуки следующих марок: СКС-30, СКС-50 и СКС-70 с латентным отвердителем ЛО-3 и серные вулканизаты соответствующих полимеров (для сопоставительного анализа). Каучук СКС-30 представляет собой нерегулярно

чередующиеся звенья бутадиена и стирола. Молекулы полимера содержат беспорядочно расположенные мономерные звенья бутадиена и стирола в цепи. Бутадиеновые звенья связаны между собой трансконфигурацией 1,4 (75-80% от общего их количества), так и в положении 1,2 (около 20-25 %). Вышеуказанный БС каучук содержит 70% бутадиена и 30% связанного стирола с молекулярной массой $3,5 \cdot 10^5$. Каучук СКС-50 представляет собой нерегулярно чередующиеся звенья бутадиена и стирола. Молекулы полимера содержат мономерные звенья бутадиена и стирола, беспорядочно расположенные в цепи. Бутадиеновые звенья связаны между собой трансконфигурацией 1,4 (50-55% от общего их количества), так и в положении 1,2 (около 45-50 %). Вышеуказанный БС каучук содержит 50% бутадиена и 50% связанного стирола с молекулярной массой $4,2 \cdot 10^5$. СКС-70 представляет собой нерегулярно чередующиеся звенья бутадиена и стирола. Молекулы полимера содержат мономерные звенья бутадиена и стирола, беспорядочно расположенные в цепи. Бутадиеновые звенья связаны между собой трансконфигурацией 1,4 (70-75% от общего их количества), так и в положении 1,2 (около 25-30 %). Вышеуказанный БС каучук содержит 30% бутадиена и 70% связанного стирола с молекулярной массой $4,9 \cdot 10^5$. Химическая активность БС каучуков определяется содержанием и типом двойных связей в бутадиеновых звеньях [4-5, 9, 16].

В качестве структурирующего агента для новых полимерных композиций использовали латентный отвердитель ЛО-3 (1,4 - фенилен-бис-диганидин) и серные вулканизирующие группы (для сопоставительного анализа). В полимерную систему латентный отвердитель ЛО-3 и серные вулканизирующие группы вводили 2-6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцы для испытания изготавливали по общей методике.

Структурными параметрами, определяющими свойства сшитых полимеров, являются следующие: плотность поперечных связей или длина молекулярных цепей между узлами сетки; химический состав и распределение поперечных связей; исходная молекулярная масса полимера; структура полимерной цепи, входящая в сетку. В качестве численных характеристик пространственных полимерных сеток наиболее часто используют следующие величины: функциональность узлов - f_u , определяемую как число цепей, входящие в узел; молекулярная масса - M_c отрезка цепи между узлами; число цепей между узлами в единице объема - N_c ; число молей цепи - n_c между узлами; показатель сшивания γ_c - число поперечных связей на одну макромолекулу; число узлов в единице объема - v_c ; степень

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (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	

сшивания – β_c доля сшитых звеньев на одну макромолекулу. Поскольку поперечные сшивки распределены статистически по всему объему полимера, то все перечисленные показатели являются средними величинами и связаны между собой следующими соотношениями [1-4, 15-16]:

$$n_c = \rho / M_c = N_c / N_A \quad (1)$$

$$v_c = (N_c f_y) / 2 = (N_A \rho f_y) / 2 M_c \quad (2)$$

$$\gamma_c = M_n / M_c \quad (3)$$

$$c = m / M_c \quad (4)$$

$$\gamma_c = \beta_c n \quad (5)$$

где ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро; M_n , m – средняя молекулярная масса полимера и молекулярная масса мономерного звена; n – степень полимеризации.

По плотности сшивания пространственные сетки можно разделить на редкие и густые. К редким относятся сетки, имеющие значения до v_c до 10^{32} м^{-1} , а к густым – сетки с большей плотностью. В общем случае густота (плотность) сшивок в химически сшитом полимере придает ему большие, по сравнению с несшитым полимером аналогичного строения механическую прочность и жесткость, ограниченное набухание в растворителях и другие свойства. Это обусловлено тем, что при сшивании цепей, начиная с некоторого значения M_c , зависящего от гибкости цепи и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, происходит ограничение молекулярной подвижности и числа конформаций цепей между узлами сетки. Таким образом, можно управлять свойствами сшитого полимера, варьируя параметры пространственной сетки химических связей. [1-4, 13-15].

Экспериментальная часть.

Экспериментальным методом определяли величину M_c , исходя из значений измеряемого условно-равновесного модуля растяжения образцов, по формуле:

$$E = F / S_0 (l_0 / l - 1) \quad (6)$$

где E , МПа – условно-равновесный модуль; F , МПа – нагрузка растяженного образца, после часа растяжения; S_0 , см^2 – исходная площадь поперечного сечения образца; l , l_0 – конечная и исходная длины рабочего участка образца, соответственно. Условно-равновесный модуль растяжения определялся на разрывной машине с камерой для термостатирования после 1 ч растяжения 50% при температуре 70 °С по методике для ненаполненных резин [1-5].

На основе кинетической теории высокоэластичности полимерных материалов определяемый модуль упругости связан с величиной M_c формулой:

$$E = 3\rho RT / M_c \quad (7)$$

тогда

$$M_c = 3\rho RT / E \quad (8)$$

где ρ – плотность полимера $\text{г}/\text{см}^3$; T , К – температура; R – универсальная газовая постоянная. M_c – удельная молекулярная масса, приходящая на один узел разветвления (или одну поперечную связь).

Исходные данные для расчетов: $\rho = 0,94-0,99 \text{ г}/\text{см}^3$; $T = 343 \text{ К}$; $l_0 = 14 \text{ см}$; $S_0 = 0,2 \text{ см}^2$.

Найденные экспериментальные и расчетные значения молекулярной массы, приходящейся на один узел сетки, а также физико-механические свойства серии эластомеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов структурированных БДС полимеров

№	Отвердитель	Соотнош. масс, БД / ПС	Молекулярная масса		M_c (узел разветвл.)		F	E
			БД	ПС	Расч.	Экспер.		
1	ЛО-3	70/30	3200	3600	4546	4465	3,2	28
2	ЛО-3	50/50	3400	3800	4152	4280	3,8	32
3	Серная вулк. гр.	70/30	3200	3600	4520	4550	3,5	31
4	Серная вулк. гр.	50/50	3400	3800	4150	4490	3,9	35
5	ЛО-3	70/30	3200	3600	4568	4490	3,2	28,5

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (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	

6	ЛО-3	50/50	3400	3800	4580	4520	3,3	33
7	Серная вулк. гр.	70/30	3200	3600	4650	4560	4,12	37
8	Серная вулк. гр.	50/50	3400	3800	4150	4210	4,1	41

Как видно из в табл. 1, новые пространственно сшитые бутадиен-стирольные эластомеры с латентным отвердителем ЛО-3 обладают всеми комплексами свойств, присущих сетчатым полимерам для производства ортопедических супинаторов. К наиболее существенным особенностям относятся их способность к большим обратимым деформациям. Свойства конкретного эластомера зависят от соотношения блоков бутадиена и стирола в составе сополимера, их молекулярных масс, а также от количества отвердителя в композиции и соответственно поперечных швов вулканизатов. Одно из основных достоинств нового материала является возможность направленной вариации физико-механических свойств путем комбинирования следующих параметров: количества швов, молекулярной массы блоков бутадиена и стирола, а также соотношения полимера и отвердителя.

Заключение:

Экспериментальным путем доказано, что плотность пространственных структурированных сеток для разных композиции следующая: для полимерной композиции на основе каучука СКС-30 с латентным отвердителем ЛО-3 составляет $1,26 \cdot 10^{27} \text{см}^{-3}$; для композиции на основе каучука СКС-50 с латентным отвердителем ЛО-3 равен $1,28 \cdot 10^{27} \text{см}^{-3}$, для композиции на основе каучука СКС-70 с латентным отвердителем ЛО-3 равен $1,29 \cdot 10^{27} \text{см}^{-3}$. Плотность сетки серных вулканизатов составляет: $2,15 \cdot 10^{31} \text{см}^{-3}$, $2,17 \cdot 10^{31} \text{см}^{-3}$ и

$2,18 \cdot 10^{31} \text{см}^{-3}$ соответственно для полимерной композиции СКС-30, СКС-50 и СКС-70. Как видно из расчетов с использованием латентного отвердителя ЛО-3, в полимерных композициях получают более гибкие пространственные химические сетки, чем у серных вулканизатов аналогичных полимеров.

Наибольший интерес по совокупности физико-механических свойств представляют образцы №1 и №5, полученные с использованием полимера СКС-30 с латентным отвердителем ЛО-3, содержащие 70% бутадиена и 30% связанного стирола с молекулярной массой $3,5 \cdot 10^5$. К наиболее существенной особенности относится их способность к большим обратимым деформациям, что немаловажно для производства ортопедических супинаторов. Полимеры с соотношением фрагментов бутадиена и стирола 50:50 и 70:30 с латентным отвердителем ЛО-3 мало перспективны, так как имеют высокие физико-механические показатели, являются более жесткими и обладают малыми обратимыми деформациями.

Количественные и качественные характеристики, полученные в ходе эксперимента могут быть использованы для описания свойств реальных полимерных материалов сшитой структуры. Полученные закономерности могут быть заложены в основу технологий приготовления и применения бутадиен-стирольного каучука СКС-30 с латентным отвердителем ЛО-3 в качестве материала для ортопедических супинаторов.

References:

1. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. (1981), Himiya elastomerov. M.: Himiya, 373s.
2. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. (1979), Vzaimopronikayuschie polimernye setki. Kiev, Naukova dumka., 160s.
3. Sperling L. (1984), Vzaimopronikayuschie polimernye setki i analogichnyie materialyi. // Perevod s angl. Kovyishinoy N.V./ M.: "Mir", 327s.
4. Dontsov A.A. (1978), Protsessyi strukturirovaniya elastomerov. M.: Himiya, 228s.
5. Nikitina E.L., Usachev S.V., Zubov V.A. (2003), Strukturnye parametryi



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	

- vulkanizatsionnykh setok smesey poliizoprenov. // Kauchuk i rezina, # 3, 6-9
- Shalamberidze M. M. (2004), Teoreticheskie osnovy tehnologii primeneniya obuvnykh polimernykh kompozitsionnykh materialov s latentnyimi otverditelyami. Diss. na soisk. uch. stepeni Dokt. Teh. Nauk. Moskva, MGUDT, 294
 - M. M. Shalamberidze. Z.V.Kopadze, N.Z.Lomtadze. (2008), Issledovanie protsessa strukturirovaniya obuvnykh poliuretanovykh kleev s latentnyim otverditelem. Tom 51, #2. Ivanovo, 43-46.
 - M. M. Shalamberidze. Z.V.Kopadze, N.Z.Lomtadze. (2009), Issledovanie protsessa strukturirovaniya poliuretanovykh kleev metodami termicheskogo analiza. Izvestiya VUZ-ov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. Tom 52, #5. Ivanovo, 50-52.
 - 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.
 - Shalamberidze, M. M., and L. M. Poluhina. "Patent # 2227801. Kleevaya kompozitsiya. S 09 J 111/00." Byul 12.
 - Shalamberidze, M. M., & Chesunova, A. G. Basenin RM (1989). Sovershenstvovanie tehnologicheskikh svoystv poliuretanovykh kleev pri vvedenii latentnykh otverditely. Izv. vuzov. Tehnologiya legkoy prom-sti, (4), 28-30.
 - Shalamberidze, M. M., Chesunova, A. G., Vasenin, R. M., & Kuzin, S. K. (1990). Issledovanie protsessa strukturirovaniya dvuhkomponentnykh poliuretanovykh kleev. Izvestiya VUZov. Tehnologiya legkoy promyshlennosti, (5), 58-61.
 - M. Shalamberidze, M. Tatvidze. (2015), "Thermal analysis of polymer composite materials for the bottom of orthopedic shoes". PRESSING ISSUES AND PRIORITIES IN DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL COMPLEX. Research articles, 2nd edition. L 17, 87-91. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
 - M. Shalamberidze. (2016), Optimizing strength polyurethane adhesive joints for children's orthopedic shoes. SCIENTIFIC ENQUIRY IN THE CONTEMPORARY WORLD: THEORETICAL BASIS AND INNOVATIVE APPROACH. Research articles 6th edition. TECHNICAL SCIENCE. DOI: 10.15350/L_26/6, 211-215. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
 - M. Shalamberidze, M. Tatvidze. (2015), "Thermal analysis of polymer composite materials for the bottom of orthopedic shoes". PRESSING ISSUES AND PRIORITIES IN DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL COMPLEX. Research articles, 2nd edition. L 17, 87-91. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
 - Shalamberidze, Merab, Malvina Tatvidze. (2015), "THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE POLYMER COMPOSITION FOR THE BOTTOM OF CHILDREN'S ORTHOPEDIC SHOES." Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex [L 17], 81-86.

