

61:03-5/1967-0

ВОРОНЕЖСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ
АКАДЕМИЯ

На правах рукописи

Семенова Елена Владимировна



**ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НА СТАДИИ ЛАТЕКСА**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Ю.Ф.Шутилин

Научный консультант:

Кандидат технических наук, доцент В.А.Седых

Воронеж - 2002

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	9
1.1. Место латексов среди водных дисперсий полимеров	9
1.2. Классификация методов химической модификации полимера латексов	11
1.3. Типы химической модификации полимера в виде латекса	14
1.3.1. Предвулканизация латексов	15
1.3.2. Получение граffт-блоксополимерных латексов	19
1.3.3. Галогенирование, гидрогалогенирование и галогеналкилирование полимера в латексе	22
1.3.4. Окисление полимера в латексе	23
1.3.5. Модификация диеновых полимеров амино- или нитрозосодержащими соединениями	25
1.3.6. Модификация латексов композиционированием	30
1.4. Стабилизация полимера латекса	32
1.4.1. Стабилизация полимеров латекса с высокой непредельностью	32
1.4.2. Стабилизация хлорсодержащих полимерных дисперсий	35
1.5. Эпоксидирование эластомеров на стадии латекса	40
1.6. Упрочнение полимеров, содержащих реакционноспособные группы	43
1.6.1. Особенности пленкообразования полимерных дисперсий	43
1.6.2. Усиление эластомеров термореактивными смолами	50
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
2.1. Объекты исследования	57

2.1.1. Полибутадиенвинилиденхлоридный карбоксилсодержащий латекс ВХБК-50	57
2.1.2. Товарный поливинилкарбоксилсодержащий латекс СКД-1С	57
2.1.3. Каучуковый латекс эмульсионного поливинилденина ЭПБ	58
2.1.4. Компоненты эпоксидирующих систем, наполнители и загустители	59
2.2. Методы исследования	61
2.2.1. Методы исследования физико-химических свойств латекса	61
2.2.2. Методы исследования свойств пленок полимера латекса и композиций	61
2.2.3. Метод математической обработки	63
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	65
3.1. Изучение условий модификаций	65
3.1.1. Модификация латекса ВХБК-50 в щелочной среде	66
3.1.2. Модификация латекса ВХБК-50 в кислой среде	71
3.1.3. Изучение условий модификации латекса СКД-1С	75
3.1.4. Модификация каучукового латекса ЭПБ в щелочной среде	84
3.2. Устойчивость пленок модифицированных полимеров к ускоренному термоокислительному старению	92
3.2.1. Устойчивость пленок СКД-Э к ускоренному термоокислительному старению	92
3.2.2. Устойчивость пленок ЭПБ-Э к ускоренному термоокислительному старению	93
3.2.3. Устойчивость пленок ВХБК-Эк к ускоренному термоокислительному старению	96

3.3. Композиции на основе полимера модифицированного на стадии латекса	100
3.3.1. Композиции на основе полимера ВХБК-50, модифицированного на стадии латекса	100
3.3.2. Композиции на основе полимера СКД-1С, модифицированного на стадии латекса	104
3.3.3. Композиции на основе полимера ЭПБМ-15, модифицированного на стадии латекса	109
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114
ПРИЛОЖЕНИЯ	126
Приложение 1	127
Приложение 2	129
Приложение 3	132
Приложение 4	134
Приложение 5	136
Приложение 6	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время выпуск латексов специального назначения и композиций на их основе ограничен недостаточным спросом и высокой ценой. Поэтому актуально доведение потребительских свойств латексов на основе крупнотоннажных мономеров до уровня латексов специального назначения.

Модификация полимера на стадии латекса создает предпосылки как для получения латекса специального назначения из крупнотоннажных латексов, так и для реализации безотходной технологии утилизации отходов этих эластомеров. Одним из приемов химической модификации полимера латекса является эпоксидирование в водной среде. Этот процесс можно осуществлять как у производителя, так и непосредственно у потребителя.

Известно, что эпоксидированные каучуки отличаются повышенной адгезией к металлам, дереву, синтетическим волокнам, большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими свойствами.

Наилучшие результаты по усилению каучуков были достигнуты при совмещении их со смолами на стадии латекса. Наполнение смолами модифицированных каучуков повысит технические свойства различных тонкостенных изделий, антикоррозионных покрытий, пропиточных составов.

Цель работы. Расширение областей использования синтетических латексов на основе крупнотоннажных мономеров путем модификации эластомеров на стадии латекса. Получение композиций на основе модифицированного полимера латекса, а также исследование свойств этих композиций.

При этом необходимо решить следующие задачи:

- подобрать эпоксидирующие системы и оптимальные условия модификации на стадии латекса (составление компонентов, температуру и время), обеспечивающие присоединение полярных групп в кислой, нейтральной и щелочной средах в мягких условиях;

- показать возможность модификации непредельных эластомеров методом «*in situ*» каучуковых латексов в щелочной среде, товарных латексов как в щелочной, так и кислой средах;
- - сравнить ФМП и адгезионные свойства пленок модифицированных и исходных полимеров, композиций на их основе;
- - изучить влияние условий модификации на ФМП пленок латексов и композиций на их основе;
- - изучить влияние ускоренного термоокислительного старения на ФМП модифицированных эпоксидирующими системами полимеров и композиций на их основе.

Научная новизна. Установлена возможность модификации полимера на стадии латекса эпоксидирующими системами в режиме «*in situ*» в мягких условиях.

Выявлен экстремальный характер изменения рН по ходу модификации полимера латекса различной природы.

Показано наличие двух периодов кристаллизации модифицированного полимера латекса СКД-1С и каучука ЭПБ на кривой «напряжение-деформация» при изучении деформационных характеристик «модифицированный полимер – латекс – смола», характерное для полимеров, наполненных смолой на стадии латекса.

Обнаружено аномально высокое относительное удлинение при разрыве у пленок модифицированного полимера ЭПБ.

Выявлено, что сшивание макромолекул полибутадиена в процессе ускоренного термоокислительного старения модифицированных эпоксидирующими системами полимеров приводит к повышению прочности при разрыве при снижении относительного удлинения.

Установлено, что модификация эластомеров и композиций на их основе со смолами и синтетическими загустителями в процессе ускоренного термоокислительного старения приводит к преобладанию процессов структурирования над процессами деструкции.

Показано, что свойства модифицированных полимеров проявляются в большей мере в композициях со смолами вследствие поверхностно-глобулярного характера модификации.

Установлено, что в процессе взаимодействия модифицированного полимера с аминодержащими смолами происходит вулканизация смолами, сопровождающееся переходом структуры «сетка в сетке» в моносетку в процессе ускоренного термоокислительного старения или механохимической обработки.

Практическая значимость. Разработана простая технология модификации полимера эпоксидирующими системами на стадии латекса в режиме «*in situ*», реализуемая как у производителя, так и в условиях заказчика.

Расширена область применения товарного латекса СКД-1С и каучукового ЭПБ М-15, подвергнутых модификации.

Выявлено увеличение адгезии к стали, капрону, стеклоткани композиций на основе модифицированных полимеров ВХБК-50 и СКД-1С с синтетическим загустителем БСМК и карбамидоформальдегидной смолой.

Подтверждена невозможность использования как основы в резино-кордных композитах и других ответственных изделиях композиций на основе модифицированного полимера из-за нестабильности его свойств по причине микронеоднородности.

Предложены рекомендации по применению модифицированных эластомеров при создании композитов на их основе и использованию их в строительстве.

Уточнены условия стопперирования процесса модификации эпоксидирующими системами подщелачиванием до pH более 10,5. Определено предельно допустимое время хранения модифицированного полимера (336 ч) при сохранении размера латексных частиц.

Модификация полимера товарного или каучукового латекса позволила их сшивать аминодержащими смолами как без, так и при нагревании при сохранении эластических свойств.

Апробация работы. Основные материалы работы изложены и обсуждены на международной (г. Минск 1998 г), на региональных, Всесоюзной и Всероссийской, научных конференциях (Москва 1998-2001 г), на конференциях Воронежской государственной технологической академии в 1998 – 2002 годах.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Место латексов среди водных дисперсий полимеров

Водные полимерные дисперсии можно разделить на два больших класса [1-3]:

1. Водные дисперсии полимеров с определенной степенью дисперсности частиц, получаемые с использованием различных механических приемов: эмульгированием в водной фазе растворов готовых полимеров в органических растворителях, часто с последующей их отгонкой; механическим дроблением сухого полимера и дальнейшим диспергированием порошка в водном растворе эмульгатора; ультразвуковым диспергированием полимерных эмульсий; комбинацией различных механических способов.

Примером водных дисперсий полимеров может служить эмульсии нитратцеллюлозного лака, бутилкаучука (полиизобутадиена), эпоксидных и уретановых смол, ПВА и ПВХ, дисперсии полиэтилена.

2. Типичные латексы - коллоидные водные дисперсии полимеров, ограниченно набухающие в воде, с частицами, диаметр которых лежит в интервале от 50 до 500 нм.

Полимерной основой в латексах являются гомополимеры и сополимеры виниловых, акриловых и диеновых мономеров. Часто при этом вводят небольшое количество различных функциональных групп для придания им определенных свойств и способности сшиваться.

В зависимости от способа их получения латексы делятся на натуральные, искусственные, синтетические и модифицированные [4].

Натуральный латекс это млечный сок каучуковых растений. Он добывается в основном из бразильской гевеи, содержащей 1,4 цис-полиизопрен с содержанием сухого вещества от 30 до 45 % мас., причем 30 - 40 % мас. приходится на содержание сухого каучука и до 5 % мас. некаучуковых веществ (протеины, смолы и т.д.).

Искусственные латексы представляют собой латексы на основе неэмulsionных каучуков. К ним относятся латексы на основе каучуков, получаемых в растворе (СКИ-3 и бутилкаучук), а так же латексы на основе силоксановых каучуков. Размер частиц их больше чем у синтетических. Получают двумя способами: 1) эмульгированием в воде раствора каучука в присутствии ПАВ с последующей отгонкой растворителя из эмульсии и концентрированием полученной дисперсии; 2) пластификацией каучука на вальцах или в kleemешалках с постепенной добавкой воды, содержащей эмульгаторы, вплоть до образования устойчивой водной дисперсии каучука.

Синтетические латексы это латексы, которые получают в результате эмульсионной полимеризации, которая пригодна для нерастворимых или малорастворимых (не более 5 %) мономеров. Для проведения эмульсионной полимеризации нерастворимый в воде мономер диспергируют в водном растворе какого-либо эмульгатора, то есть поверхностноактивного вещества (ПАВ), при этом образуется эмульсия типа вода/масло. В данном случае ПАВ - различные мыла и мылоподобные вещества, которые понижают поверхностное натяжение на границе мономер - вода и образуют защитную оболочку вокруг капель мономера. Кроме капель эмульсии мономера, в водной дисперсионной среде эмульсионной системы при достаточной концентрации ПАВ образуются мицеллы эмульгатора, которые представляют собой скопления ПАВ, углеводородные цепи которых направлены внутрь, а гидрофильные полярные группы - в сторону водной среды. Некоторое количество молекул мономера проникает внутрь мицелл и располагается в их углеводородном ядре. Этот процесс называется солюбилизацией. В присутствии инициатора начинается процесс полимеризации, который протекает в слое эмульгатора. Размер мицелл увеличивается и в конце концов они превращаются в частицы синтетического латекса - глобулы. Средний размер глобул меньше на порядок размера капелек мономера. Глобулы представляют собой частицы полимера, покрытые слоем эмульгатора, имеющие сферическую форму. Глобулы имеют положительный или отрицательный заряд в зависимости от pH системы (если

pH < 7 среды, то положительный, если > 7, то отрицательный). Размер частиц колеблется от 50 до 500 нм. Устойчивость частиц определяется ξ -потенциалом, который для латексов не превышает 100 мВ [5-7].

- В свою очередь все латексы по функциональному назначению можно поделить на две большие группы:

1. Нетоварные или каучуковые (дисперсной фазой является каучук), которые являются полуфабрикатами для получения каучуков, идущих на дальнейшую переработку. Методом эмульсионной полимеризации получают, например, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые каучуки и т.д.

-
- 2. Товарные или дисперсии смол и пластиков (дисперсная фаза имеет свойства пластиков). Их можно разделить на неполимезационные (искусственные), например, латекс бутилкаучука и тройного сополимера с функциональным мономером (СКЭПТ); и синтетические, получаемые в щелочной среде с pH > 7 или в кислой среде с pH < 7, например, полибутадиенвинилиденхлоридный карбоксилсодержащий латекс (ВХБК-50).

-
- Модифицированные латексы - в общем случае это натуральные, искусственные или синтетические латексы, которые подвергнуты, например, химической обработке. К числу модифицированных латексов относятся, например, вулканизированные латексы, причем вулканизация полимера проведена на стадии латекса, галогенированные и гидрогалогенированные, латексно-смоляные композиции и др [7].

1.2. Классификация методов химической модификации полимера латексов

-
- В широком значении термин "модификация" охватывает как химические, так и физические изменения полимеров, приводящие к улучшению качества изделий получаемых из них.

Химическая модификация - это направленное изменение свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы при сохранении или улучшении основного комплекса свойств модифицируемого полимера [8,9].

Химическая модификация эластомеров может осуществляться, во-первых, на стадии синтеза до выделения каучука из раствора или латекса и, во-вторых, непосредственно в процессах переработки каучуков в соответствующие изделия.

В первом случае процесс проводят до отмыки катализатора, поэтому модификатор реагирует с реакционными центрами двух типов: двойными связями и α -метиленовыми группами основной цепи и остатками катализатора на концах макромолекул. Катализатор влияет на протекание реакции модификатора с каучуком, поэтому такие реакции необходимо проводить с особой тщательностью. К этому типу процесса предъявляются такие же требования по культуре производства, что и к производству синтетического каучука в целом.

Во-втором случае, модификаторы, то есть реакционноспособные соединения, реагируют с макромолекулами эластомеров с образованием в их структуре небольшого количества функциональных групп, способных в последующем образовывать специфические валентные, межмолекулярные и адсорбционные связи с различными компонентами полимера, что приводит к улучшению когезионных и адгезионных свойств сырых резиновых смесей, вулканизатов, композитов на основе модифицированных латексов, а следовательно к значительному повышению эксплуатационных характеристик изделий, приданию им новых свойств. Таким образом, процесс химической модификации полимеров является сложным, включающим много различных типов химических реакций. Меняя тип модифицирующего соединения, его структуру, можно достигать различных эффектов.

Все многообразные реакции полимеров можно отнести к четырем основным группам: реакции полимеров с низкомолекулярными реагентами,

полимераналогичные превращения (идущие без изменении степени полимеризации), деструкция и сшивание, реакции макромолекулы с макромолекулой.

В основе этих реакций лежат известные реакции органической химии, то есть функциональная группа в полимере реагирует так же, как в низкомолекулярном соединении, поэтому к полимерам применим весь аппарат органической химии. Сформулированный Флори принцип независимости реакционной способности функциональной группы от молекулярной массы [3] лежит в основе многих полимерных реакций. Кинетические параметры многих реакций полимеров, такие как константа скорости и энергия активации, равны соответствующим константам для низкомолекулярных соединений. Причиной этого является сегментальная подвижность функциональной группы. При этом, уменьшение скорости диффузии из-за вхождения функциональной группы в полимерную цепь компенсируется увеличением времени контакта функциональных групп, приводящим к увеличению числа эффективных соударений.

Как уже отмечалось выше, все методы химической модификации классифицируют следующим образом [3]:

1. модификация, основанная на химических превращениях уже синтезированных молекул при их взаимодействии как с низкомолекулярными соединениями, способными к процессам полимеризации или поликонденсации в массе модифицируемого полимера, так и с реагентами не подверженными данными явлениями;

2. модификация на стадии синтеза полимера.

Все эти методы широко используются при изготовлении различных полимерных материалов. В отдельных случаях первый метод является предпочтительнее, т.к. он не требует создания дополнительных производственных мощностей и разработки новых процессов в промышленности СК и не приводит к существенному усложнению технологии изготовления резиновых изделий.

К этому методу можно отнести методы модификации эластомеров за счет введения в них в процессе переработки активных низкомолекулярных (или олигомерных) соединений, как правило, полифункционального характера, способных или неспособных к полимеризации или поликонденсации в эластомерной матрице. При взаимодействии эластомеров с этими соединениями или продуктами их распада в структуре молекулы образуются новые функциональные группы. Данный способ модификации является для технологии резины экономически наиболее обоснованным.

Большое значение в настоящее время имеют методы модификации синтетических эластомеров реакционноспособными макромолекулярными соединениями до стадии их переработки в резиновых смесях, например, эпоксидирование диеновых эластомеров как в растворах, так и в латексе. Необходимо отметить, что введение эпоксидных групп в эластомеры существенно улучшает их адгезионные характеристики. Кроме того, введение функциональных групп в макромолекулы эластомеров позволяет решать и такие проблемы, как повышение морозо-, тепло- и термостойкости резин, улучшению их усталостных характеристик, сопротивлению озонному, кислородному и атмосферному старению, повышению упругопрочных свойств и т.д.

Чрезвычайно важным поэтому в настоящее время является выбор оптимального метода модификации полимеров и оптимальной функциональной группы, необходимой для улучшения свойств каучука и резины.

1.3. Типы химической модификации полимера в виде латекса

Модификация латексов - это химические и физические изменения свойств готовых латексов, приводящие к улучшению качества изделий, получаемых из них [6]. Необходимо помнить, что химические реакции

полимеров в водных дисперсиях или латексах имеют ряд существенных отличий от реакций в растворах или твердом состоянии [8].

Одно из отличий состоит в том, что в реакции участвуют реакционноспособные группы, находящиеся только на поверхности частицы, и не участвуют группы, находящиеся в ядре частицы. Например, при обработке полихлорметилстирольного латекса водорастворимым нуклеофильным реагентом (глицин-анионом) реагируют только хлорметилстирольные группы, расположенные на поверхности латексной частицы [10]. В этой же работе изучено присоединение белков к латексной частице. Молекулярная масса реагента не влияет на кинетику реакции с латексной частицей. Так, скорость реакции гомологического ряда полиоксиэтиленов с концевыми аминогруппами на поверхности латексных частице не зависит от длины цепи амина.

Второе отличие реакции латексов состоит в том, что добавляемый к латексу реагент может вызвать потерю устойчивости латекса и его коагуляцию, поэтому в латекс перед реакцией вводят дополнительный стабилизатор. Адсорбционный слой эмульгатора, степень адсорбционной насыщенности латексных частиц влияют на протекание химических реакций.

Наиболее полно изучены реакции, приводящие к химической модификации натурального латекса, что позволяет придать изделиям из него новые свойства и расширить область его применения. Для синтетических латексов такие исследования проводятся в настоящее время. На практике нашли применение следующие типы модифицированных латексов: предвулканизованные, граffт- и блоксополимерные, изомеризованные и циклизованные, галогенированные, гидрогалогенированные, галогеналкилированные латексы, а так же латексно-смоляные композиции и латексы, обработанные *n*-нитрозодифениламином [6,7].

1.3.1. Предвулканизация латексов

Известно, что большинство изделий, получаемых из латексов, тонкостенные и, следовательно, занимают довольно большой объем. Для

проведение стадии вулканизации при изготовлении латексных изделий обычно необходимы очень большие площади. Целью предвулканизации является частичная вулканизация полимера в латексе, которая может быть осуществлена в достаточно компактном оборудовании. Предвулканизованный латекс пригоден в таких процессах, как макание и отливка в форму. Поэтому предвулканизация целесообразна прежде всего для латексов, используемых в изделиях получаемых методом ионного отложения: натурального, бутилкаучука, карбоксилсодержащих, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных.

Наиболее широко исследована предвулканизация натурального латекса. Известны два варианта - с избытком вулканизирующей системы и с ее четкой дозировкой. По первому варианту латекс стабилизируют щелочью и защитным коллоидом (казеинат натрия, натриевая соль КМЦ), и удаляют аммиак, способный с оксидом вызвать желатинирование латекса. Можно привести [6, 7] следующий типичный рецепт предвулканизации (содержание ингредиентов в расчете на сухое вещество - в % мас.):

Натуральный латекс (60 %)		100
Гидроксид калия	Предварительно вводят в	0,3
Стабилизатор	латекс (10 % концентрации)	0,2
Оксид цинка	В виде 50 % дисперсии	1
Диэтилдитиокарбамат		1
цинка		
Сера		2

Смесь разогревают при перемешивании до $75 \div 80$ °С и выдерживают до 2,5 ч. Контроль степени вулканизации можно осуществить либо по модулю упругости пленок, полученных высушиванием, при удлинении 600 или 700 % либо по набуханию таких же пленок. После достижения необходимой степени вулканизации латекс охлаждают, избыток вулканизирующих агентов отделяют

отстаиванием или центрифугированием. Перед использованием латекс полезно выдержать в течении семи дней.

По второму варианту вулканизующую смесь вводят в минимальном количестве. При этом не нужно удалять аммиак, поскольку загущением вследствие желатинирования можно пренебречь. Не нужно также отделять избыточные вулканизирующие агенты, так как предполагается, что они полностью расходуются. Не обязательно контролировать и кинетику вулканизации. Однако дисперсия вулканизирующих агентов для этого должна быть максимально тонкой, можно использовать и водорастворимые ускорители, например диэтилдитиокарбамат натрия. Возможна и серная предвулканизация [10-12] бутадиен-стирольных и буадиен-нитрильных латексов, где в качестве ускорителей предложены диметилдитиокарбамат диметиламмония и этилфенилдитиокарбамат цинка. Прочность пленок из этих синтетических латексов меньше прочности пленок из предвулканизованного в аналогичных условиях натурального латекса. При серной предвулканизации латекса бутилкаучука сшивка полимерных цепей может быть осуществлена и с помощью пероксидной вулканизации, и с помощью облучения, по аналогии с различными способами вулканизации в массе, например, бутилкаучука.

Важным аспектом применения предвулканизованных латексов является прочность получаемых из них пленок, которая зависит от условия их формирования. Пленки, полученные на холodu, отличаются пониженной прочностью при растяжении (до 13 МПа) и удлинением (700 ÷ 800 %). После прогрева пленок их прочность и удлинение возрастают (до 23 ÷ 28 МПа и 800 ÷ 900 % соответственно), что можно объяснить поствулканизацией полимера. Причем набухание непрогретых пленок приводит к их распаду (диспергированию, но не растворению). После прогрева поведение пленок меньше отличается от обычных вулканизатов.

Типичные кривые модуль упругости - относительное удлинение для пред-, пост- и невулканизованных пленок, полученных из натурального

латекса приведены на рис. 1.1 [8]. Предвулканизованные пленки отличают несколько более низкие значения модуля упругости, особенно при малых деформациях, где пленки из предвулканизованного латекса больше напоминают пленки из исходного невулканизированного латекса. Такое поведение предвулканизованных пленок лучше всего объясняется теорией вторичных валентных связей, согласно которой между частицами в процессе сушки образуются вторичные валентные связи, типа ван-дер-ваальсовых. Прочность пленки, несмотря на слабость этих связей, обусловлена их большим числом.

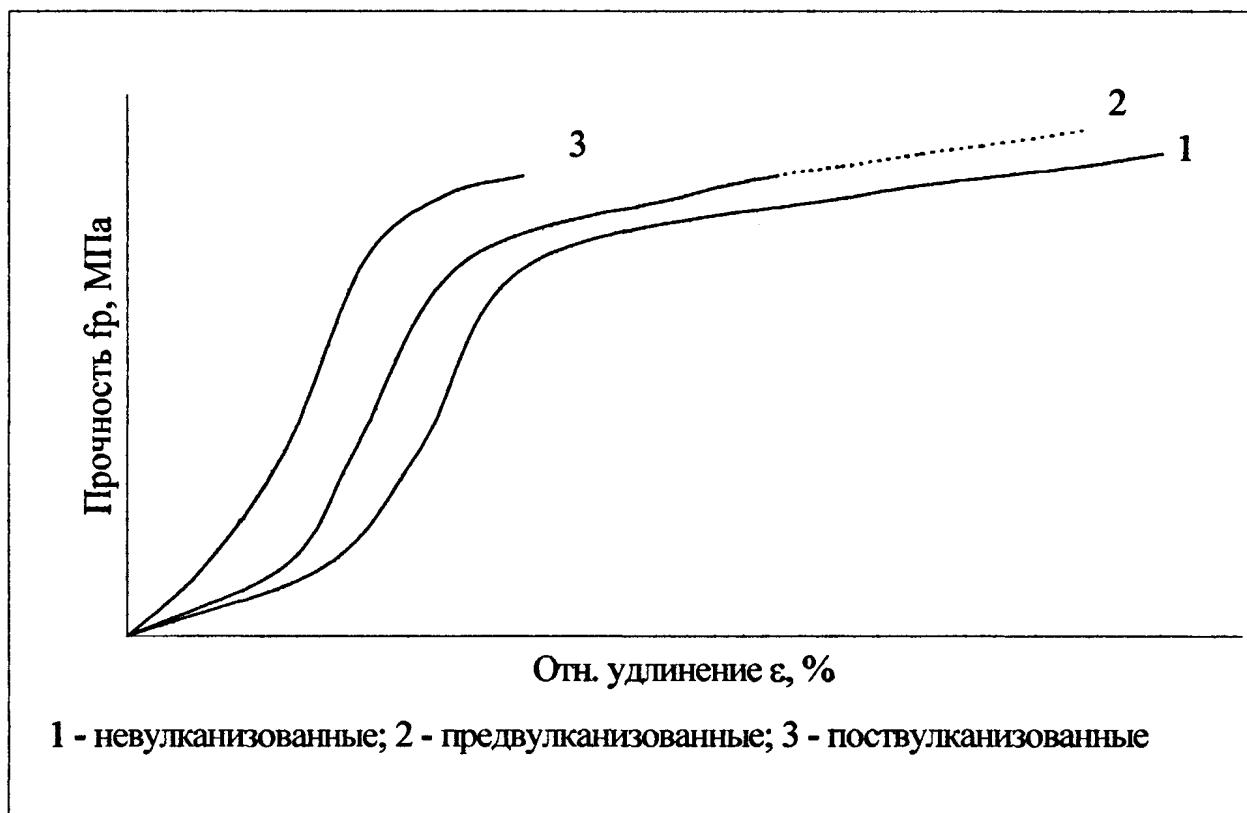


Рис 1.1. Типичные зависимости модуля упругости от относительного удлинения для пленок из натурального латекса

Таким образом, прочность пленок зависит от полярности полимера и соответственно от ван-дер-ваальсовых сил. Причем, необходимо учитывать подвижность сегментов макроцепей, особенно при прогреве пленок. Эта

подвижность может привести к усреднению микрогетерогенного состава пленок и увеличению прочности пленки.

1.3.2. Получение граfft- и блоксополимерных латексов

Латексы удобны для проведения процессов типа граfft- и блоксополимеризации, в которой сохраняются все преимущества эмульсионной полимеризации [3, 13]. Это радикальные процессы, инициируемые обычными источниками радикалов. Использование различных по природе мономеров для получения исходного полимера и последующей модификации позволяет создавать латексы с новыми интересными свойствами. Типичный пример - прививка стирола и метилметакрилата к натуральному латексу. Жесткоцепные блоки полистирола и полиметилметакрилата являются как бы ультрадиспергированным усиливающим наполнителем. Прививка 33 ч. (мас.) этих мономеров к 100 ч. (мас.) натурального каучука приводит к резкому повышению жесткости пленок. Следует иметь в виду два процесса, сопровождающих прививку: во-первых, наряду с привитыми блоками могут образовываться и макромолекулы прививаемого полимера. Во-вторых, обработка исходного полимера приводит параллельно с прививкой и независимо от нее к сшивке исходных макромолекул с соответствующим ухудшением физико-химических свойств.

Доля образовавшихся макромолекул модифицированных мономером возрастает по мере повышения содержания модифицирующего мономера и степени граfft-сополимеризации. При достаточно большом избытке модифицирующего мономера возможно образование отдельных латексных частиц вторичного полимера. Сшивка основного полимера усиливается по мере роста степени конверсии модифицирующего мономера. В этом плане граfft-полимеризацию можно считать третьей стадией эмульсионной полимеризации. Этот процесс в подавляющем большинстве случаев нежелателен, однако неизбежен и является главным аргументом против граfft-сополимеризации. Чтобы его избежать, часто предпочитают получать латекс жестко-цепного полимера и затем уже проводить граfft-сополимеризацию

мономера, образующего эластомерные макромолекулы. Этот прием положен в основу получения латекса БСК-58/1, предназначавшегося для аппретирования ковров.

Таким образом, целесообразность граffт-сополимеризации, если она не дает каких-либо других преимуществ, представляется сомнительной. Рассмотрим возможные дополнительные преимущества, которые может представить прививка модифицирующего мономера. Известно, что латексы застеклованных полимеров менее устойчивы, чем эластомерные. Прививка бутадиена на латекс типа БС-80, неустойчивый к механическим воздействиям, позволяет получить вполне устойчивый латекс БСК-58/1. Другое важное преимущество прививки бутадиена к бутадиен-стирольному латексу - дополимеризация остатков мономерного стирола [12, 13].

Один из наиболее ценных мономеров для прививки к неполярным полимерам - метакриловая кислота. Усиливающее действие ее относительно не велико, ее вводят в небольших количествах до 5 - 6 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Однако при этом резко изменяется ряд характеристик латекса и содержащегося в нем полимера [14]. При $\text{pH} < 5$ такие латексы отличаются низкой вязкостью, феноменально устойчивы к введению электролитов, спирта, ацетона, к механическим воздействиям, к замораживанию (рис. 1.2 [8]). При подщелачивании вязкость их возрастает, проходя через максимум в области $\text{pH} \approx 8$. Устойчивость латекса к различным воздействиям в щелочной области снижается до обычных значений. Прочностные показатели полимерных пленок из таких латексов несколько ниже, чем изделий из таких же каучуков, особенно если пленки не подвергались прогреву после сушки. Наиболее интересным и важным свойствам полимерной фазы таких латексов является ее высокая адгезия к различным субстратам. По-видимому, этот вариант модификации - одно из наиболее перспективных направлений развития технологии латексов.

Необходимо отметить, что из трех кислот - акриловой, метакриловой, и итаконовой - лишь метакриловая кислота приводит к описанным выше

эффектам. Итаконовая кислота не прививается вовсе, поскольку не способна к гомополимеризации, а акриловая кислота малоэффективна.

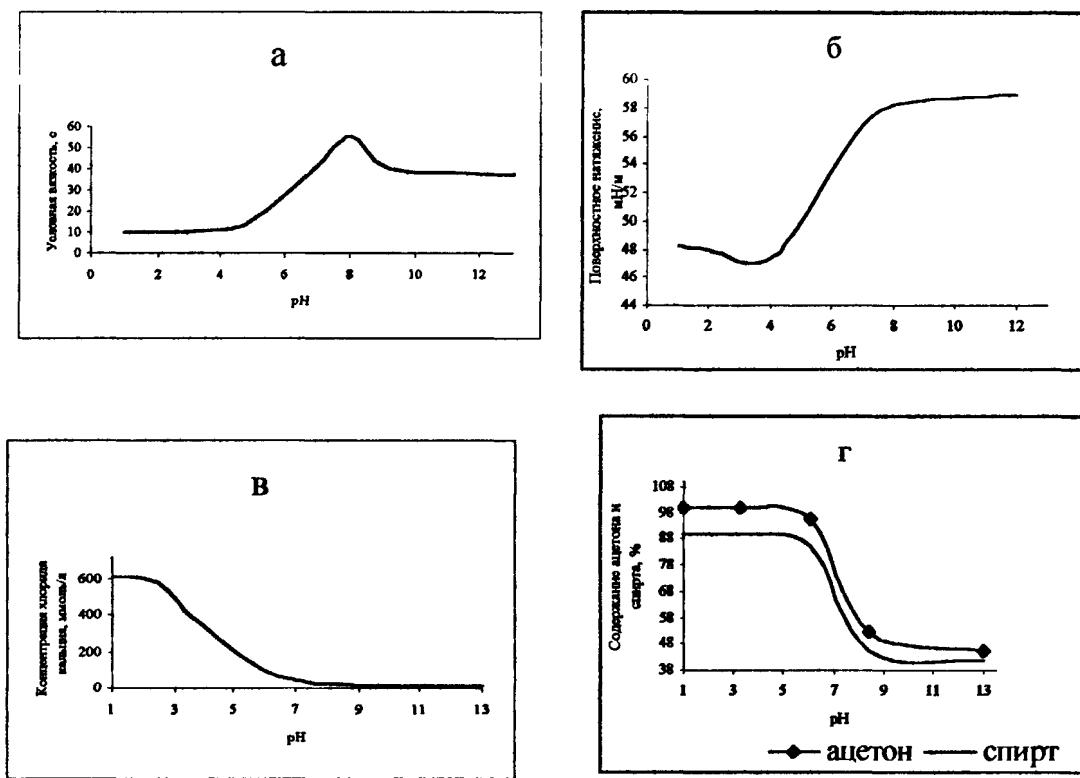


Рис. 1.2. Влияние рН на вязкость (а), поверхностное натяжение (б), устойчивость к введению хлорида кольция (в), ацетона и спирта (г) для бутадиенстирольного латекса, модифицированного прививкой метакриловой кислоты

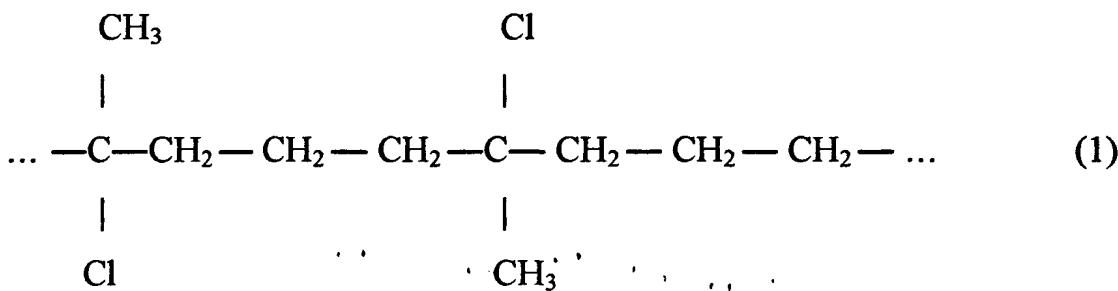
Важной побочной реакцией является образование гомополимера метакриловой кислоты. Оно усиливается с увеличением дозировки метакриловой кислоты, с ростом содержания стирольных звеньев в составе сополимера (привитого сополимера практически не образуется и получается лишь гомополимер метакриловой кислоты) и с повышением степени адсорбционной насыщенности. При 100 %-ной насыщенности поверхности раздела эмульгатором прививка также невозможна.

1.3.3. Галогенирование, гидрогалогенирование и галогеналкилирование полимера в латексе

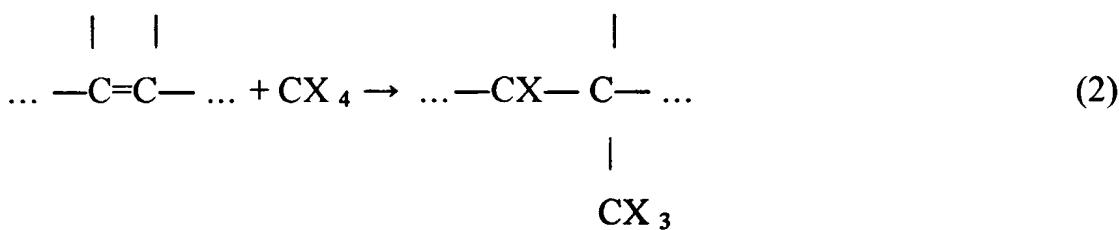
Введение галогенов в каучук позволяет повысить его адгезию и придать ему огнестойкость [1-3]. Наиболее широко обследовалось хлорирование натурального каучука. Его проводят газообразным или атомарным хлором, выделяющимся при взаимодействии, например, HCl и KClO_3 .

По обоим вариантам латекс стабилизируют катионактивными или неионогенными эмульгаторами [1-3], и вводят соляную кислоту для подавления гидролиза хлора по схеме $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ и последующего присоединения хлора и гидроксил-иона по двойной связи.

Гидрохлорирование полимеров в латексах (присоединение HCl по двойной связи) осуществляют также стабилизировав предварительно латекс от коагуляции в кислой среде и насытив затем водную фазу хлористым водородом. Процесс ведут при нормальных условиях или при повышенном давлении хлороводорода. Выход реакции - до 99 % (до 33 % хлора в полимере). Побочная реакция - циклизация, ускоряющаяся с повышением температуры гидрохлорирование стереорегулярного натурального каучука дает также стереорегулярный кристаллизующийся продукт, и предлагает синдиотактическую структуру чередующихся D и L-конфигураций (1):



Наиболее эффективный метод понижения горючести полимеров с двойными связями (главным образом, натурального каучука) при условии сохранения прочности и эластичности - присоединение по двойной связи полигалогеналкилов (2):



Реакция протекает по свободно-радикальному механизму и может проводиться в латексе. Инициируется реакция с помощью обычных окислительно-восстановительных систем, используемых в эмульсионной полимеризации.

Необходимо отметить, что наиболее активны соединения, содержащие хотя бы один атом брома из-за меньшей энергии разрыва (энергия разрыва связей C-Cl 293 кДж / моль, C-Br 239 кДж / моль; связь C-I, для которой энергия разрыва равна 180 кДж / моль, не рассматривается, поскольку иодосодержащие соединения практически не используются) [15, 16].

Предельная степень галогеналкилирования, при которой полимер сохраняет эластичность, достаточную для того, чтобы модифицированный латекс обладал пленкообразующими свойствами - 30 %, но уже при 15 % обеспечивается способность модифицированного полимера к самозатуханию. Получаемый при этом продукт можно вулканизировать обычными способами, поскольку он содержит необходимое число двойных связей.

1.3.4. Окисление полимера в латексе

Введение полярных кислородсодержащих групп в натуральный каучук в виде латекса описано еще в 1934 г [17]. Считалось, что этот процесс имеет ограниченный характер. Процесс заключается в обработке латекса пероксидом водорода. Полученный полимер был мягче, отличался повышенной пластичностью и стойкостью, его рекомендовали для адгезивов. Процессы, связанные с окислением каучука, вызывают все больший интерес. Так, описано введение в бутадиеновый латекс эпоксидных групп путем обработки его

пероксусной кислоты [18, 19], а также гидроксилирование ряда бутадиен-стирольных сополимеров и натурального каучука в латексе с помощью пермуравиной кислоты или пероксида водорода в сочетании с катализаторами [20]. Причем, в последнем случае удалось модифицировать латекс для пенорезины, не ухудшив его технологических качеств.

Наибольший интерес представляют системы пероксид водорода - молибдат калия и пероксид водорода - вольфрамат калия. Последняя система оказалась несколько менее активной, чем первая, но давала два преимущества: позволяла регулировать процесс окисления (модификации) и не вызывала снижения pH обрабатываемого латекса, то есть допускала возможность обработки латекса, заправленного жирнокислым эмульгатором, без дополнительной стабилизации. Обработка осуществлялась при нормальных условиях в присутствии кислорода воздуха.

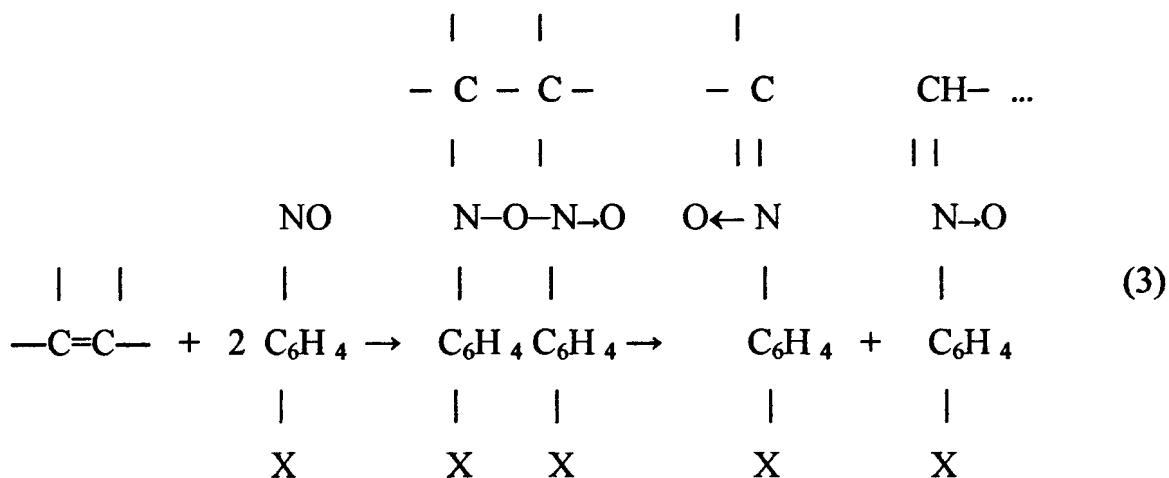
Для подавления разложения пероксида водорода с выделением кислорода, катализируемого ионами тяжелых металлов, в систему вводили комплексообразователь трилон Б (этилендиаминтетраацетат натрия) для связывания этих ионов. Типичные расходы реагентов на литр латекса (примерно 0,6 кг каучука): 20 мл 5 % раствора трилона Б (около 0,15 %), 10 мл 5 % раствора вольфрамата натрия (около 0,08 %) и 50 мл 30 % пероксида водорода (2,5 %). Получавшиеся после обработки латексы давали при высушивании пленки, напоминающие слабые вулканизаторы. Структура пенорезины из таких латексов была очень хорошей. Прочностные характеристики ее возрастили в среднем на 18 % (что позволяет снизить соответственно плотность).

Возможно использование и других активаторов: станата, бората, перванадата натрия, хлорида лития, гирокарбоната калия. Получаемые латексы хорошо совмещаются со смолами, давая адгезивы для резинотканевых изделий. Интересна также возможность дальнейшей модификации латексов путем полимераналогичных реакций полученных активных групп с диамидами, дизоцианатами и др [21].

Перспективно окисление полимеров в водных дисперсиях для получения воднодисперсных лакокрасочных материалов. Введение в молекулу пленкообразователя в результате окисления кислородсодержащих реакционноспособных групп способствует повышению адгезии и физико-механических показателей покрытий [22]. На основе модифицированных окислением водных дисперсий полимеров (ПВА, СКС-65 и др.) разработан ряд новых лакокрасочных материалов [23 - 25].

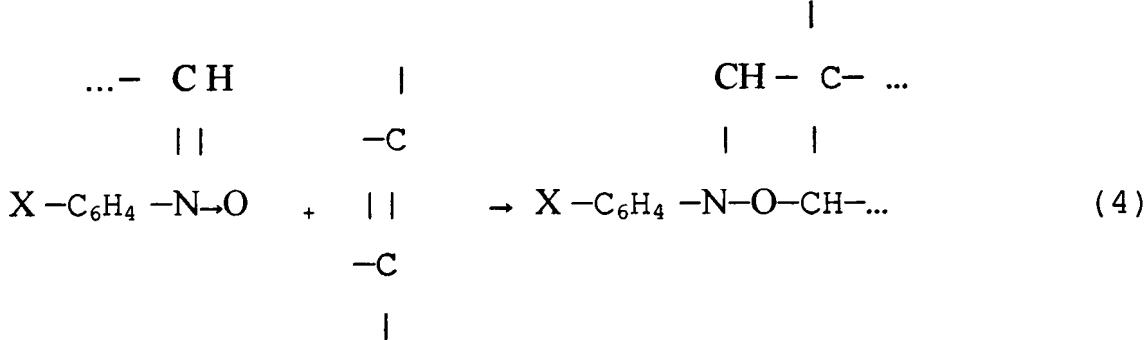
1.3.5. Модификация диеновых полимеров амино- или нитрозосодержащими соединениями

Этот вид модификации весьма подробно изучен Л.М.Коганом с сотр. [26]. Из ряда рассмотренных ими соединений в качестве оптимального модификатора выбран *n*-нитрозодифениламин (ПНДФА). На основании исследования стехиометрии реакции и конечных продуктов выдвинута теория о механизме реакции, заключающемся в присоединении к двойной связи полимерной цепи ассоциата из двух молекул ПНДФА (или других нитрозоаминов) с последующим разрывом полимерной цепи и образованием концевых нитронных групп (3):



где X - $N(CH_3)_2$; $N(C_2H_5)_2$; $NH(C_6H_5)$ и т.п.

Указанные группы весьма реакционноспособны и могут присоединяться к двойным связям полимерных цепей с образованием разветвлений (4):



Часто нежелательная реакция разветвления интенсифицируется с повышением температуры, так что имеется возможность регулировать свойства конечного продукта в весьма широком диапазоне как количеством введенного в систему модифицирующего агента, так и условиями модификации.

Свойства модифицированных полимеров описаны авторами наиболее подробно на примере цис-1,4-изопренового каучука СКИ-3-01. Повышение когезионной прочности сырых резиновых смесей и улучшение упругоэластических, усталостных характеристик, сопротивление раздиру и т.д.

В случае модификации эмульсионных бутадиен-стирольных эластомеров, осуществляющейся на стадии латексов, важным является ускорение процесса вулканизации. Присоединение к бутадиен-нитрильным каучукам позволило получить полимерные антиоксиданты [27], неэкстрагируемые из резин, эксплуатируемых в контакте с растворителями. Возможность модификации непредельных полимеров товарных латексов не изучалась, но ее актуальность сохраняется. Можно считать, что присоединение к полимерной цепи ПНДФА повысит адгезию полимера к различным подложкам, прочность сырого геля, а также вулканизированных пленок; по-видимому отпадает необходимость введения антиоксидантов, а также повысится скорость вулканизации (при прочих равных условиях).

Самостоятельный интерес представляет получение синтетического аналога натурального каучука (НК), т.к. по общему комплексу свойств

резины из НК превосходят резины из изопреновых синтетических каучуков типа СКИ-3 [8, 28].

Наиболее интересным является способ модификации синтетического полизопрена (ПИ) аминокислотами и белками, заключающийся в предварительной активации эластомерной матрицы, введением в нее функциональных групп, способных к непосредственному взаимодействию с этими соединениями. Такими группами являются ангидридные группы, вводимые в СКИ-3 при его взаимодействии с малеиновым ангидридом (МА), и эпоксидные группы, образующиеся при реакции СКИ-3 с надбензойной кислотой (НБК). Способы иммобилизации белков и ферментов на данных функциональных группах описаны в литературе [28 - 31].

Предварительная модификация СКИ-3-МА проводится в растворе с использованием в качестве инициатора азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Иммобилизуемой аминокислотой служит фенилаланин, входящий в состав белковой фракции НК. Модификация проводилась при различных температурах, времени и соотношении фенилаланина и малеинового ангидрида. О механизме и степени модификации судили по ИК-спектрам.

При исследовании влияния температуры на степень модификации СКИ-3-МА фенилаланином установлена аномально высокая степень связывания фенилаланина эластомерной матрицей при комнатной температуре. При увеличении температуры до 60 °C количество иммобилизованного фенилаланина снижается, а при температуре выше 60 °C несколько увеличивается и в дальнейшем стабилизируется, что объясняется образованием Н-комплексов между ангидридными группами эластомерной матрицы и аминокислотой. При повышении температуры эти комплексы распадаются, а в дальнейшем при более высокой температуре между реагирующими компонентами возникают ковалентные имидные связи. Таким образом, Н-комплекс можно рассматривать как предреакционное состояние реагирующей системы, обуславливающее предварительную фиксацию взаимодействующих реагентов относительно друг друга. При активации ПИ матрицы МА, можно

эффективно иммобилизировать на ней аминокислоты, но при этом резко снижается характеристическая вязкость растворов СКИ-3 (с 2,55 до 0,12) и ухудшаются эластические характеристики эластомера, снижается морозостойкость, повышается жесткость.

Следовательно, при разработке промышленно-перспективных способов модификации эластомеров белками и аминокислотами необходимо выбирать такие функциональные группы, которые при введении в эластомерную матрицу не ухудшали бы ее традиционных свойств, одновременно обеспечивая эффективное взаимодействие с белками и аминокислотами.

Примером таких функциональных групп являются эпоксидные группы. Причем, изучение взаимодействия ПИ, содержащего эпоксидные группы, с аминокислотами представляет интерес еще и потому, что в работах, посвященных исследованиям биосинтеза НК в растениях, теоретически рассматривается этап, заключающийся во взаимодействии эпоксидных групп НК с белковыми компонентами клеток.

Модификация эпоксидированного надбензойной кислотой СКИ-3 (СКИ-3-Э) глицином и фенилаланином проводилась в растворе при различных температурах, времени и соотношении реагирующих компонентов. Кинетику взаимодействия и структуру модифицированных продуктов исследовали с помощью ИК-спектроскопии.

Как и в случае взаимодействия фенилаланина со СКИ-3-МА, так и в случае взаимодействия глицина со СКИ-3-Э наблюдается экстремальная зависимость степени модификации от температуры: максимальная степень модификации наблюдается при комнатной температуре, затем она снижается до минимума при 50 °C, после чего наблюдается интенсивный рост степени модификации.

Следовательно, происходит двухстадийный процесс взаимодействия эпоксидных групп ПИ с глицином. На первой стадии образуются Н-комплексы, фиксирующие аминокислоту около соответствующей

функциональной группы СКИ-3-Э, после чего при повышенных температурах происходит химическое взаимодействие.

Интересные результаты получены при исследовании иммобилизации белка биомассы, изготовленного на основе нефтяного сырья, на СКИ-3, активированном эпоксидными группами. Высокая степень модификации эпоксидированного СКИ-3 белковым концентратом обусловлена прививкой не одиночных молекул белка, а их агрегатов – частичек белка, в которых макромолекулы связаны Н-связями. При этом эпоксидирование не приводит к резкому снижению характеристической вязкости СКИ-3, которая изменяется от 3,9 до 3,7.

При данном способе модификации наблюдается увеличение когезионной прочности сырых резиновых смесей с 0,16 до 0,90 МПа, повышается сопротивление раздиру вулканизатов с 88 до 135 кН/м, происходит небольшое увеличение модуля. Существенно меняется характер кривых нагрузка - удлинение, которые в случае эпоксидированного СКИ-3, модифицированного белком, приближается по своей форме к характерным для НК, что свидетельствует о более интенсивном протекании ориентационных и кристаллизованных процессов в модифицированных эластомерах. Увеличение когезионной прочности сырых резиновых смесей, повышение сопротивлению раздиру вулканизатов в случае эпоксидированного ПИ, модифицированного белками, обусловлено следующими факторами: интенсификацией межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия эластомер - наполнитель благодаря наличию в структуре макромолекул СКИ-3 полярных белковых фрагментов; ориентацией молекул как относительно друг друга в соответствии с расположением привитых фрагментов белка, так и относительно частичек свободного белка, всегда имеющегося в системе.

Взаимодействия между привитыми фрагментами белков, очевидно, носят физический характер (Н-связи, электростатическое взаимодействие и т.д.). Аналогичные виды взаимодействия реализуются и между привитыми фрагментами белка и частичками свободного белка. Привитые фрагменты

белка имеют достаточно большие размеры для того, чтобы могли реализоваться указанные типы взаимодействий.

Модификация каучуков общего назначения аминокислотами и белками раскрывает новые широкие возможности в области синтеза резин, характеризующихся и приближающихся к свойствам вулканизатов НК [31].

1.3.6. Модификация латексов композиционированием

Получение латексно-смоляных композиций применяют, например, для пропитки шинного корда, при получении нетканых материалов, в лакокрасочной промышленности. Это один из наиболее распространенных способов модификации латексов. Модификация заключается в совмещении латекса с водными растворами или дисперсиями олигомерных смол, например, продуктами конденсации формальдегида с фенолами, меламином, карбамидом [32].

Обычно смолы способны к дальнейшей конденсации, которая протекает при сушке и вулканизации пленок, полученных из таких латексов. В процессе конденсации образуются трехмерные сетки, пронизывающие массу полимера (взаимопроникающие полимерные системы). Принято считать, что лишь в случае полярных полимеров, например, бутадиен-нитрильных, происходит взаимное растворение полимеров и смол. Неполярные полимеры не совместимы со смолами, и поэтому композиции представляют собой систему, состоящую из двух микрофаз. Полимеры, содержащие полярные группы (карбоксильные, амидные и др.), участвуют в реакциях конденсации, и в таких случаях можно говорить о смоляной вулканизации. Естественно, водные растворы смол активнее, чем дисперсии, из-за более гомогенного распределения. Введение дисперсной смолы больше напоминает композиции с инертным наполнителем.

Водорастворимые смолы обладают поверхностной активностью и сорбируются на поверхности латексных частиц [33 - 36]. Рост степени конденсации приводит к образованию трехмерной сетки растворенной в воде смолы, сопровождающееся желатинированием латекса. Обычно латексно-

смоляные композиции, полученные смешением латекса с водным раствором смолы, нестабильны при хранении, постепенно повышают вязкость и по прошествии некоторого времени, зависящих от конкретных композиций, необратимо желатинируют (обычно это происходит через 12-50 ч после смешения). Ускорению желатинирования способствуют те же факторы, что и конденсации формальдегида с фенолами и т.п.: повышение температуры и концентрации реагентов, сильно щелочная или кислая среда, наличие катализаторов конденсации. Поэтому композиции латексов с водорастворимыми смолами готовят непосредственно перед использованием. Существенным недостатком является также наличие заметных количеств токсичных формальдегида и фенолов. В тоже время многие потребители заинтересованы в товарных латексно-смоляных композициях, сохраняющих свои свойства, например, в течении полугода, и не содержащих токсичных компонентов.

Эта задача была решена путем совмещения латекса с водными растворами смол (типа резорцинформальдегидных) низкой степени конденсации. Из-за поверхностной активности смола сорбируется на поверхности латексных частиц, и дальнейшая конденсация временно прекращается (или замедляется) [37 -40]. Малая длина цепи олигомерных поликонденсатов обуславливает отсутствие тенденции к образованию трехмерных структур в объеме раствора и необходимого желатинирования латекса. Причем, благодаря малой длине цепи, смолы весьма реакционноспособны и после формования реакционной латексной пленки в процессе ее прогрева при сушке участвуют в дальнейшей поликонденсации, проходящей без заметных количеств свободных формальдегида и, например, резорцина. Высокая реакционноспособность позволяет уменьшить содержание смолы в композиции до 1-3 ч. (мас.) вместо 20 ч.(мас.) на 100 ч. (мас.) полимера латекса, и это также обеспечивает временное прекращение конденсации при введении смолы в латекс из-за разбавления. К сожалению, высокая реакционноспособность смол не дает возможности выделить и

изучить их в чистом виде. Однако, невозможно объяснить отсутствие тенденции к поликонденсации и постоянство коллоидно-химических и реологических свойств латексно-смоляных композиций в процессе их длительного хранения (до полугода и более), их исключительную устойчивость к различным коагулирующим воздействиям (замораживанию, введение инертных наполнителей и наполнителей, выделяющих многовалентные катионы, например, асбеста и др.), повышение прочности и уменьшение набухания латексных пленок, полученных из таких композиций.

1.4. Стабилизация полимера латекса

1.4.1. Стабилизация полимера латекса с высокой непредельностью

Стабилизация в широком смысле слова заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях. Для каждого полимера должны применяться свои специфические стабилизаторы [41, 42].

Латекс, после отгонки мономеров, может быть использован как товарный продукт; однако в ряде случаев его заправляют антиоксидантами из-за способности ненасыщенного полимера присоединять кислород из воздуха с образованием макрорадикалов и последующим сшиванием или деструкцией полимера (в обоих случаях приводящих к изменению свойств полимера). Особенно это характерно для изделий, отличающихся малой толщиной (обычно менее $3 \cdot 10^{-4}$ м) и развернутой поверхностью контакта с воздухом. Причем, чем выше содержание бутадиеновых звеньев, обусловливающих наличие двойных связей, тем интенсивнее процесс окислительного старения. Так, полимер, содержащий до 35 % бутадиеновых звеньев, не требует защиты от окисления вообще, в то время как в полимер, состоящий из равных массовых частей звеньев бутадиена и стирола, приходится вводить антиоксидант. Необходимо отметить также, что поскольку полимер в собственно латексе (а не в изделии) не подвергается окислению, латексы не требуют заправки антиоксидантом. Антиоксидант можно вводить в композицию, которую готовят при переработке

латекса, как это характерно для производств резино-технических изделий (пенорезины, маканых изделий), однако во многих случаях (производство герметизирующих паст, покрытия по ткани) предпочитают использовать латекс, в который антиоксидант введен в процессе его производства. В качестве антиоксидантов используют соединения, активно взаимодействующие с радикалами и превращающие их в малоактивные радикалы или с пероксидами без образования радикалов [43]. К первой группе антиоксидантов относятся производные вторичных ароматических аминов и пространственно затрудненных фенолов, ко второй - эфиры фосфористой кислоты, тиодипропионовой кислоты, дигиокарбаматы.

Главный "потребительский" признак, по которому антиоксиданты делят на две группы - их способность к изменению окраски при окислении [44-45]. Наиболее интенсивно окрашивающим антиоксидантом является нафтам-2. Даже следовые его количества, попавшие в латекс с примесью другого латекса могут вызвать появление неудаляемых коричнево-бурых пятен.

Менее интенсивно окрашивают антиоксиданты на основе фенола (П-21, П-23, 2246 и т.п.), вызывающие слабо-розовое окрашивание. Поэтому их используют и в ярко окрашенных изделиях. Так, латекс СКС-50ГПС, заправленный антиоксидантом 2246, применяют в производстве бытовой клеенки.

Практически не должны вызывать окрашивания антиоксиданты ТБ-3 и полигард.

Другим важным свойством антиоксидантов в латексах является их стойкость к гидролизу. По этому признаку, к сожалению, не может быть использован полигард. Точнее, его нельзя вводить в товарные латексы, которые могут подвергаться длительному хранению, но он может быть использован в композициях, готовящихся перед непосредственным употреблением. Остальные антиоксиданты устойчивы к гидролизу как в кислой, так и в щелочной средах [46].

Обычно антиоксиданты типа приведенных выше нерастворимы в воде, хотя в щелочных растворах их растворимость несколько повышается. В неполярных сополимерах бутадиена и стирола они также растворимы ограниченно (порядка 1,5 – 2 %).

Хотя это весьма высококипящие и даже относительно тугоплавкие соединения (только полигард является жидкостью, остальные – твердые вещества с температурой плавления в интервале 100 - 130 °C), тем не менее они могут с заметной скоростью испаряться при высушивании пленок из латекса. Особенно это относится к ионолу.

Важным требованием, предъявляемым к антиоксидантам, является ограничение их токсического действия [47]. По-видимому, наименее токсичными из вышеприведенных антиоксидантов являются ионол, ТБ-3.

Обычно антиоксиданты вводят в латексы в виде дисперсий в воде, стабилизованных лейканолом либо другим поверхностно-активным веществом. Поскольку плотность всех антиоксидантов заметно превышает плотность воды (на 10% и более), эти дисперсии склонны к седиментации. В этом свете важную роль играет способ получения дисперсий; антиоксидант необходимо измельчать до частиц размером порядка 1 мкм. Обычно для такого измельчения используют шаровые мельницы или "аттритторы" (шаровые мельницы, в которых шары приводятся в движение вращением перемешивающего устройства внутри корпуса). Недостатком этих устройств является низкая скорость перемещения шаров относительно друг друга и поэтому низкая производительность оборудования. Этот недостаток преодолевается в устройствах типа подшипника качения.

Обычно дисперсии готовят с концентрацией примерно 20 %. Для стабилизации в них вводят поверхностно-активное вещество – до 5 % от общей массы. Ранее использовали исключительно лейканол (диспергатор НФ), преимуществом которого является малая пенообразующая способность. В последнее время дисперсии готовят в оборудовании, не содержащем газовых подушек и исключающем пенообразование, что позволяет применять и другие

эмульгаторы. Дисперсии склонны седиментировать с образованием плотно слежащегося осадка, поэтому их хранят при непрерывном перемешивании и стараются исключить застой дисперсии в трубопроводах. Обычно антиоксиданты вводят в латексы из расчета 1 - 2 % от полимера массы [48, 49].

1.4.2. Стабилизация хлорсодержащих полимерных дисперсий

Существенным недостатком хлорсодержащих дисперсий – их старение в процессе эксплуатации, сопровождающееся, с одной стороны, ухудшением физико-механических показателей пленок и, с другой стороны, понижением коллоидной устойчивости систем [46, 47]. Старение дисперсий, в том числе и латексов на основе винилхлорида и винилиденхлорида и хлоропреновых латексов, связано со структурированием полимера (внутриглобулярно), протекающим по нескольким направлениям: термоокислительное старение и отщепление хлора, ускоряющееся на свету, частичная деструкция полимера. Снижение коллоидной устойчивости латекса вызвано снижением pH из-за выделения соляной кислоты. Коллоидную устойчивость повышают доведением pH системы до 12, например, гироксидом натрия. Стабильность полимера повышают введением в дисперсию специальных веществ (стабилизаторов), способных на определенных срок замедлить или предотвратить структурирование полимера.

Все стабилизаторы по их действию можно разделить на четыре группы: акцепторы хлористого водорода, нейтрализующие вещества, антиоксиданты и поглотители ультрафиолетового света. К первой группе относятся такие стабилизаторы, которые способны адсорбировать выделяющийся хлорид водорода, что предотвращает его катализитическое действие. Вторая группа включает вещества, вступающее в химическое взаимодействие с выделяющимся хлоридом водорода, а третья и четвертая группа состоят из веществ, предотвращающих действие кислорода и ультрафиолетового света на хлорсодержащие дисперсии [50].

Наиболее важны неорганические и металлоорганические вещества, которые, являясь тепловыми стабилизаторами, предохраняют полимер от

разложения в условиях переработки при повышенных температурах. Они также способствуют более длительному сохранению свойств материала при эксплуатации изделий.

Из неорганических стабилизаторов наиболее известны двусоставной фосфит свинца Pb_2HPO_3 , карбонат свинца $Pb(CO_3)_2$, основной карбонат свинца $PbCO_3$ $Pb(OH)_2$, свинцовый глет PbO , свинцовый сурик Pb_3O_4 , сода $NaCO_3$, силикаты натрия $NaSiO_3$ и свинца $PbSiO_3$, фосфаты натрия Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 .

К металлоорганическим соединениям, применяемым в качестве стабилизаторов – акцепторам хлорида водорода [51], относятся металлические мыла (соли жирных кислот: стеараты и рецинолеаты). Кальциевые, стронциевые, магниевые и цинковые мыла считаются нетоксичными, а свинцовые, кадмиеевые и барияевые – токсичными [52].

Мыла, очевидно, реагируют с хлорсодержащим полимером таким образом, что образуется хлорид металла, а остаток кислоты присоединяется к полимеру [51].

Хорошими стабилизаторами [53] так же являются алюминивые соли азотной кислоты и комплексные соли азотной и стеариновой кислот, причем последние являются лучшими стабилизаторами, чем обычно применяемый стеарат свинца.

Интересным методом “внутренней стабилизации” поливинилхлорида является сополимеризация винилхлорида с непредельными органическими соединениями свинца, например, ундекилинатом свинца [54]. Стабилизатор в данном случае оказывается химически связанным в цепи полимера и не поддается экстрагированию.

Активность стеаратов различных металлов пропорциональна их концентрации в хлорсодержащих полимерах. Оказалось, что для каждого типа полимера в соответствии с его физической структурой пригодна определенная система стеаратов.

Органические стабилизаторы включают меламин, производные мочевины и тиомочевины, эпоксисоединения, сложные эфиры и т. п.

Эффективность стабилизаторов зависит от их дисперсности (чем больше активная поверхность, тем сильнее стабилизирующее действие), от тщательности распределения в массе полимера и от присутствия в композиции компонентов, кроме полимера. Так, например, свинцовые мыла дают плохие результаты с фосфатными пластификаторами, а стеариновые стабилизаторы являются малоэффективными с рецинолеатными пластификаторами из-за взаимной несовместимости.

Рецинолеатные пластификаторы увеличивают светостойкость поливинилхлоридных композиций почти в такой же степени, как фосфатные пластификаторы снижают ее. Эпоксидные смолы улучшают стабилизирующее действие почти всех мыл в композициях, пластифицируемых фосфатами.

При выборе стабилизатора надо ориентироваться на условия применения продукта. Например, композиции, стабилизированные свинцовыми мылами, быстро темнеют в атмосфере городов, содержащей соединения серы (из-за образования сернистого свинца черного цвета). Кадмиеевые стабилизаторы приводят к пожелтению композиций из-за образования сернистого кадмия желтого цвета.

К числу основных недостатков применяемых стабилизаторов относится образование хлористых солей металлов. Только органические соединения олова при реакции с хлоридом водорода, выделяющимся из полимера, образуют органические металхлориды. Хлористые соли металлов оказывают большое влияние на свойства поливинилхлорида и других хлорсодержащих полимеров, в первую очередь на прозрачность полимера, что обусловлено разницей в показателях преломления хлорида металла и полимера. Кроме того, хлориды металлов снижают диэлектрические свойства материала. Они в той или иной степени растворимы в воде и при экстрагировании могут быть причиной ядовитости. Очень часто неорганические стабилизаторы и продукты их распада

недостаточно совместимы с хлорсодержащим полимером, и это в определенной степени ограничивает их применение.

При стабилизации одинаковым весовым количеством стабилизирующее действие (по термостабильности) различных стабилизаторов можно расположить в убывающий ряд: двуосновной фосфат свинца > основной карбонат свинца > углекислый свинец > стеарат свинца > свинцовый глет > свинцовый сурик > сода > фосфорнонатриевые соли > стеарат бария > стеарат кальция > меламин.

Максимально допустимая дозировка стеаратов составляет 0,5-0,6 % на 100 мас. частей полимера. Низкая концентрация таких стабилизаторов объясняется тем, что они склонны к выцветанию на поверхности пленки, что снижает качество изделий.

Опыт применения различных стабилизаторов показал, что один какой-то стабилизатор не может быть экономически и технически удовлетворительным для всех условий обработки полимера и эксплуатации изготовленных изделий. Поэтому часто применяется смесь различных стабилизаторов. Термовые стабилизаторы в большинстве случаев не являются эффективными при действии света, поэтому в композиции вводят световые стабилизаторы.

Производные мочевины и тиомочевины (*N*, *N*-дикарбетоксиизопренилмочевина, фенилтиомочевина, дифенил- и дитотиомочевина и др.) эффективны в присутствии соды. Для стабилизации поливинилхлорида [52, 55] предложено брать смесь 0,1 - 1 % дифенилмочевины.

Большой интерес для термостабилизации хлорсодержащих полимеров имеют глицидилуретаны, получаемые путем взаимодействия глицидного спирта и изоцианатами.

Введение 3 % толуилен- или гексаметилендиглицидилуретана почти в 20 раз замедляет дегидрохлорирование, поливинилхлорида, перхлорвнила, а также сополимеров винил- и винилиденхлорида [56] при нагревании до 150 – 160 °С. Активными ингибиторами [57] термического дегидрохлорирования как

при индивидуальном введении, так и в смеси с акцептором хлорида водорода (силикатом свинца) также являются продукты автоконденсации циклогексана.

Сложные эфиры (например, монооктиловые эфиры фумаровой и малеиновой кислот и др.) применяют только вместе с другими стабилизаторами. Функция таких стабилизаторов обусловлена взаимодействием их с двойной связью, имеющейся в цепи полимера; стабилизаторы предотвращают изменение цвета и препятствуют образованию конъюгированных полиеновых структур в полимере.

В качестве световых стабилизаторов могут быть применены салицилаты, особенно метил-, фенил- и β -бутоксиэтилсалицилаты, которые поглащают ультрафиолетовые лучи. Повышению светостойкости поливинилхлорида способствуют также оловоорганические соединения.

Дибутилдилаурат сообщает почти всем типам поливинилхлорида хорошую термостойкость и отличную светостойкость, а также оптическую прозрачность [58]. Эти же свойства придают поливинилхлориду при правильной дозировке дибутилмалеинат олова.

К группе стабилизаторов, содержащих олово, относятся тиосоединения со связью Sn-S-R [59]. Основное назначение их – стабилизация непластифицированного полимера. Поливинилхлорид, содержащий такие стабилизаторы имеет высокую термостабильность и хорошо перерабатывается.

По предварительным данным, оловоорганические соединения с длинной алкильной группой не токсичны и практически не вымывается из полимера. Механизм стабилизирующего действия оловоорганических соединений имеет радикальный характер [60, 61].

Эпоксистабилизаторы (низкомолекулярные эпоксиоединения и эпоксидные смолы различной консистенции) обычно применяются в смеси с мылами, так как они улучшают действие последних, особенно стеарата кадмия и нафтената стронция.

Некоторые низкомолекулярные эпоксиоединения наряду со стабилизацией полимера оказывают пластифицирующее действие. Низкой

летучестью, тепло- и светостойкостью обладают эфиры 3,4-эпоксициклогексанкарбоновой и 4,5- эпоксициклогексан-1,2 дикарбоновой кислот.

Таким образом, введение стабилизаторов повышает как термостабильность полимера, так и температуру его разложения [62, 63].

1.5 Эпоксидирование эластомеров на стадии латекса

В последнее время все больше возрастают интерес к латексам, содержащих в молекулах полимера функциональные группы. Изучение карбоксилатных латексов показало, что наличие карбоксильных групп обуславливает высокие адгезионные свойства и возможность осуществления бессерной вулканизации за счет солеобразования с оксидами металлов [64, 65].

Одним из путей повышения прочности связи между адгезивом и резиной, улучшения качества резинотехнических и латексных изделий является синтез новых типов латексов с более активными в химическом отношении функциональными группами.

Наиболее простым и наименее трудоемким приемом модификации является эпоксидирование полимера на стадии латекса, которое возможно осуществлять непосредственно у потребителя.

Действие пероксидов на эластомеры, в особенности содержащие двойные связи, весьма разнообразно и эффективно. Пероксиды вызывают процессы окисления, которые проявляются в деструкции или структурировании эластомеров. Эффективность реакции эластомеров с пероксидом водорода часто возрастает в присутствии таких катализаторов, как соли металлов переменной валентности, а также восстановителей, способных к образованию с пероксидами окислительно-восстановительной системы.

Возникновение эпоксидных групп является основной реакцией начальной стадии взаимодействия ненасыщенных эластомеров с пероксидом водорода. В дальнейшем происходит раскрытие эпоксидного кольца с появлением

гидроксильных групп, распад и структурирование молекулярных цепей. Интенсивность этих процессов зависит от температуры реакции, кислотности среды, наличия катализаторов [2].

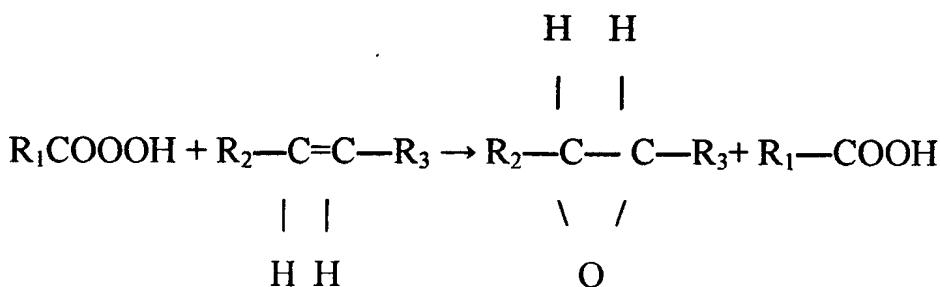
В докладе К.Калверта [21] описан метод химической модификации латекса, который не требует применения дополнительных стабилизаторов и поэтому дает латекс, который можно применять непосредственно в установленных технологических процессах, один или в сочетании с немодифицированными латексами.

Химическая модификация осуществляется за счет реакции латекса при комнатной температуре или близкой к комнатной температуре с раствором пероксида водорода и при наличии растворенного в воде активатора. Важно, что активатор не поддерживает распада пероксида водорода для получения молекулярного кислорода в условиях обработки.

Первым шагом на пути исследования активации пероксида водорода была реакция, которая заключала в себе образование органической перкислоты с ненасыщенным полимером. При обработке перкислотой реакция должна протекать в кислых условиях, то есть требуется добавление дальнейших стабилизаторов для предотвращения коагуляции. Даже при дополнительной стабилизации не всегда легко добавлять кислое вещество в латекс, не вызывая местной коагуляции. С учетом этого активатор создают на месте. Например, пермуравинную кислоту можно получить взаимодействием формальдегида с пероксидом водорода, желательно при молярном соотношении 1:2 в среде латекса. Образованная таким образом перкислота присутствует в качестве одного из компонентов системы равновесия, включая воду, пероксид водорода, органическую кислоту и органическую перкислоту.

Эластомеры, эпоксидированные надкусной кислотой, отличаются повышенной клейкостью к металлам, большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с исходными.

Сущность эпоксидирования заключается в обработке ненасыщенных полимеров органическими надкислотами по схеме [64, 65]



Для предотвращения побочных реакций эпоксидирование чаще всего проводят в инертных растворителях, причем растворы надкислот не должны содержать минеральных кислот, являющихся в данном случае катализаторами гликолеобразования.

Свойства эпоксидированных продуктов в значительной степени зависят от количества эпоксидного кислорода. С помощью полиаминов или ангидридов многоосновных карбоновых кислот они способны отверждаться с образованием продуктов, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами, большой адгезией к различным материалам, достаточной эластичностью.

При эпоксидировании ненасыщенных полимеров в латексе органические надкислоты, растворяясь в жидкой фазе, диффундируют в дисперсную фазу, где и происходит реакция, а побочные продукты — соответствующие кислоты — выделяются в дисперсионную среду.

При эпоксидировании надкислотами диеновых полимеров в первую очередь эпоксируются двойные связи звеньев, находящихся в положении 1,4-цис, затем 1,4-транс. Наименее активными являются двойные связи звеньев, находящихся в положении 1,2. Эпоксидированные полидиены и сополимеры диенов со стиролом и нитрилом акриловой кислоты при совмещении с фенолоформальдегидными, мочевино-формальдегидными смолами образуют отверждаемые композиции; в присутствии щавелевой кислоты образуются двухкомпонентные смеси, вулканизуемые при комнатной температуре.

Обработка ненасыщенного полимерного латекса может проходить на воздухе и благоприятно протекать при комнатной температуре. Желательно условия реакции выбирать так, чтобы свести к минимуму потерю пероксида путем распада до молекулярного кислорода.

Как отмечалось ранее [21], первым активатором в категории материалов, активных в щелочных условиях был исследован молибденовокислый калий. Система молибдат-permолибдат, полученная от реакции молибдата с пероксидом водорода, очень активная, в десять раз быстрее, чем система соль муравьиной кислоты-соль надмуравьиной кислоты при реакции с латексом бутадиен-стирольного каучука. Без тщательного контроля это может привести к условиям неконтролируемого выделения тепла, с последующей чрезмерной потерей пероксида в качестве молекулярного кислорода.

Высушенные воздухом пленки от активированной молибдатом реакции, были более прочные и упругие, чем пленки от системы соль муравьиной кислоты — соль надмуравьиной кислоты при подобной плотности поперечной связи [2, 66].

Эпоксидирование полимера на стадии латекса имеет преимущества в том, что нет ограничения в величине молекулярного веса и растворимости полимера, который должен подвергаться эпоксидированию и что этот процесс проводится в водной среде без изменения физического состояния полимера. Преимущество указанного способа состоит еще и в том, что эпоксидированный полимер, несмотря на его возможный большой молекулярный вес, в виде латекса может иметь низкую вязкость, удовлетворяющую технологию при достаточно высоких концентрациях (каучука в латексе — 40-60 %) [65].

1.6. Упрочнение полимеров, содержащих реакционноспособные группы

1.6.1. Особенности пленкообразования полимерных дисперсий

Процесс пленкообразования из полимерных дисперсий определяется тремя основными факторами: структурой и строением частиц, природой и характером распределения на их поверхности защитных веществ, составом дисперсионной среды [67 - 69]. Роль каждого фактора в процессе пленкообразования и влияние этих факторов на свойства материалов и изделий определяются условиями переработки дисперсий.

Извесно, что частицы дисперсий многих полимеров имеют глобулярную структуру, которая сохраняется при формировании пленок. Причем, после полного удаления влаги процесс формирования пленки полимера латекса не закончен [69-71], а характер изменения внутренних напряжений находится в прямой зависимости от структуры латексных частиц [67-73]. Специфика структурных превращений определяет незавершенность релаксационных процессов при формировании покрытий и оказывает существенное влияние на кинетику нарастания и релаксации внутренних напряжений, изменение их теплофизических параметров. Ранее предполагалось [74], что величина внутренних напряжений в покрытиях из дисперсий полимеров незначительна и не оказывает влияния на их свойства. Внутренние напряжения, возникающие при формировании материалов, полученных путем латексных покрытий на мягких подложках, тканях или волокнистых основах, являющихся составными элементами дублированных материалов типа kleenki, искусственной кожи; плащевых и технических тканей, а также нетканых материалов, где дисперсии применяются в качестве связующего для склеивания волокон, вызывали их коробление в процессе формирования, значительно ухудшали качество изделий, а в ряде случаев вызывали их разрушение. С учетом этого возникла необходимость в разработке физико-химических путей понижения внутренних напряжений в покрытиях из дисперсий полимеров. Изучение кинетики нарастания и релаксации внутренних напряжений на различных этапах формирования покрытий дает возможность исследовать механизм пленкообразования в этих системах.

Внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, зависят от числа, природы и распределения локальных связей между наиболее активными группами макромолекул самого пленкообразующего и при взаимодействии его с подложкой. С учетом этого можно было ожидать, что кинетика нарастания и релаксации внутренних напряжений определяется в первую очередь характером структурных превращений, при формировании покрытий, влияющих на скорость протекания релаксационных процессов.

Особенность формирования латексных покрытий состоит в том, что внутренние напряжения изменяются немонотонно в процессе формирования покрытий: вначале они достигают некоторого предельного значения, а затем релаксируют. Это свидетельствует о том, что после удаления влаги процесс формирования латексных покрытий не заканчивается, и в покрытиях происходят дальнейшие структурные превращения. Наиболее медленно они протекают в покрытиях из латекса СКС-50, в которых внутренние напряжения достигают равновесных значений через 30 сут. формирования, в то время как в покрытиях из латекса СКД-1 равновесные значения внутренних напряжений достигаются уже через 2—3 сут формирования. Можно было предположить, что наибольшая величина внутренних напряжений и меньшая скорость их релаксации наблюдается в покрытиях из латексов, содержащих большое число полярных групп, способствующих увеличению межмолекулярного взаимодействия в системе. Действительно, температура стеклования пленок из латексов с полярными группами СКН-40 и СКД-1 составляет плюс 20 °С, а пленок из латекса СКС-50, не содержащего полярных групп, плюс 40 °С. Однако скорость релаксации внутренних напряжений в покрытиях из латексов с полярными группами оказалась значительно больше, чем в покрытиях из латекса СКС-50. Существенные различия в величине внутренних напряжений и скорости их релаксации исследованных дисперсий нельзя связать также с размером латексных частиц, изменяющихся в высушенных латексных пленках в пределах от 0,14 до 0,16 мкм.

Таким образом, свойства латексных покрытий и механизм пленкообразования зависят от строения макромолекул и характера образуемых ими надмолекулярных структур, определяющих скорость торможения релаксационных процессов. Об этом свидетельствуют также данные о резком нарастании внутренних напряжений и уменьшении скорости их релаксации при формировании покрытий из растворов этих же полимеров в бензоле, полученных в результате разрушения структуры латексных частиц. В этих покрытиях внутренние напряжения более чем в два-три раза превышают

напряжения в покрытиях из латексов этих же полимеров. Все это свидетельствует о том, что свойства латексных пленок и характер структурных превращений при их формировании имеют свои специфические особенности, отличные от структурных превращений в растворах полимеров [75].

При сопоставлении данных о надмолекулярной структуре латексных частиц с характером изменения свойств установлена взаимосвязь между структурой латексных частиц и закономерностей в изменении внутренних напряжений, теплофизических и электрофизических параметров в процессе пленкообразования. Зависимость скорости торможения релаксационных процессов от структуры латексных частиц выражается в том, что с увеличением числа глобул в латексной частице и уменьшением их диаметра понижаются скорость протекания релаксационных процессов. В пленках из латекса СКС-50 с размером латексной частицы около 5000 и диаметром 9—11,5 нм обнаружаются наибольшие внутренние напряжения, а равновесные значения их достигаются очень медленно, через 30 сут формирования. В покрытиях из латекса СКД-1 с размером латексных частиц на два порядка меньшим и диаметром в два раза большим обнаруживается меньшие внутренние напряжения, которые релаксируют до постоянного значения через 2—3 сут формирования. Покрытия из латекса СКН-40 по числу и размеру глобул, величине внутренних напряжений и скорости их релаксации занимает промежуточное положение между двумя указанными латексами. Теплофизические параметры в процессе формирования пленок изменяются антибатно внутренним напряжениям и коррелируют с кинетикой их нарастания и релаксации.

Электронно-микроскопические данные о структуре пленок говорят, что после удаления влаги латексные частицы в покрытиях сохраняются. На стадии окончания процесса формирования и стабилизации механических и теплофизических свойств наблюдается деформация латексных частиц и перегруппировка образующих их структурных элементов. Из сопоставления структурных данных с характером изменения свойств в процессе

пленкообразования вытекает, что процесс формирования пленок из дисперсий полимеров проходит в две стадии. Первая стадия, обусловленная удалением влаги и возникновением локальных связей между структурными элементами, сопровождается замедлением релаксационных процессов и нарастанием внутренних напряжений до максимального предельного значения. Вторая стадия более продолжительная, связана с деформированием латексных частиц и перегруппировкой входящих в их состав структурных элементов вследствие протекания релаксационных процессов. В покрытиях из растворов этих же полимеров после удаления растворителя возникает глобулярная структура со значительно меньшим размером глобул (диаметром около 7 нм). Аналогичные закономерности в изменении свойств и структуры наблюдаются при формировании покрытий из дисперсий на основе различных полимеров. После удаления влаги в покрытиях обнаруживается очень неоднородная структура, состоящая из частиц размером несколько микрометров и мелких структурных элементов, входящих в состав более крупных частиц дисперсии, размером 20-50 нм. Через 30 сут формирования наблюдается стабилизация свойств покрытий и формирование однородной структуры вследствие перегруппировки глобул, входящих в состав частиц дисперсии [76].

Значительные внутренние напряжения и продолжительность формирования покрытий из дисперсий полимеров ухудшают качество материалов из-за нестабильности свойств, а также вызывают самопроизвольное деформирование и закручивание их в процессе производства. Синтез латексов с упорядоченной структурой латексных частиц позволяет улучшить физико-механические свойства и сократить период формирования пленок. Получение латексных частиц с упорядоченной структурой может быть осуществлено путем изменения химического состава и концентрации функциональных групп в макромолекулах полимера. В латексах на основе сополимера метилакрилата и бутилакрилата упорядоченная структура из элементов анизодиаметричного типа возникает при введении в состав сополимера небольшого количества амидных групп [72]. При формировании покрытий из латексов полярных

полимеров значительно сокращается период пленкообразования. Введение функциональных групп позволяет существенно повысить прочность пленок и уменьшить их водопоглощение. Этот эффект резко проявляется при введении в сополимер амидных групп. Однако покрытия из латексов с амидными и нитрильными группами характеризуются меньшей адгезией по сравнению с покрытиями из латексов на основе тех же сополимеров с карбоксильными группами.

В работе [74] показано, что улучшение адгезионных свойств пленок при одновременном повышении прочности и уменьшении периода формирования может быть осуществлено путем синтеза латексов с однородной гомогенной структурой латексных частиц из развернутых структурных элементов с большой концентрацией полярных групп на их поверхности. Такая структура возникает в процессе эмульсионной радикальной полимеризации мономеров в латексах на основе полиуретанов и сополимера бутилакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты. Покрытия с такой структурой характеризуются небольшими внутренними напряжениями, процесс сушки их и формирования заканчивается быстро по сравнению с пленками из латексов других акриловых полимеров. Пленки из таких систем обнаруживают высокую прочность и формируются при температурах ниже температуры стеклования.

Значительные различия в механизме формирования и свойствах покрытий и пленок из латексов, содержащих функциональные группы, обусловлены специфическими особенностями структуры латексных частиц и распределением полярных групп на их поверхности. Это приводит к значительному ускорению процесса пленкообразования, возрастанию прочности, адгезии и позволяет придать покрытиям целый ряд ценных эксплуатационных свойств: улучшить декоративные свойства, обеспечить высокий глянец, резко уменьшить пропитку волокнистых материалов при использовании латекса в качестве лака и клея. Формирование однородной структуры в пленках из таких латексов обусловлено значительной

концентрацией полярных групп на поверхности латексных частиц, участвующих в специфическом межмолекулярном взаимодействии с образованием водородных связей. Это подтверждено ИК-спектрами пленок различных латексов. Причем сложная структура латексных частиц и влияние ее на процесс формирования и свойства пленок характерна не только для синтетических, но и для натуральных латексов.

В работе [75] показано, что свойства латексных пленок можно существенно изменять путем введения разного количества метакриловой кислоты. При введении метакриловой кислоты в готовый латекс СКД-1 внутренние напряжения минимальны, а скорость их релаксации наибольшая в покрытиях из латексов с малой концентрацией метакриловой кислоты. При повышении ее концентрации возрастает межмолекулярное взаимодействие, способствуя повышению прочности пленок в 1.5-2 раза при сравнительно небольшом понижении адгезии. Для пленок на основе сополимера бутилакрилата и бутилметакрилата различное количество метакриловой кислоты вводилось в качестве мономера при эмульсионной полимеризации. Покрытия из латексов БМ с небольшой концентрацией метакриловой кислоты 4-6 % отличаются небольшими внутренними напряжениями. Вследствие незавершенности релаксационных процессов формирование их осуществляется сравнительно медленно заканчивается через 3- 4 ч при 20 °С. При меньшей концентрации метакриловой кислоты получаются нестабильные латексы. С увеличением концентрации метакриловой кислоты сокращается период формирования покрытий и изменяется характер кинетических кривых нарастания и релаксации внутренних напряжений. При введении в реакционную систему 10 - 12 % метакриловой кислоты формирование покрытий практически заканчивается через 30 - 40 мин, при этом наряду с повышением стабильности физико-механических свойств наблюдается нарастание внутренних напряжений. При концентрации метакриловой кислоты 15 % внутренние напряжения становятся соизмеримыми с прочностью покрытий и вызывают их самопроизвольное растрескивание.

1.6.2. Усиление эластомеров термореактивными смолами

Совмещение дисперсий полимеров с термореактивными смолами имеет некоторые особенности. При объяснении механизма усиления каучуков термореактивными смолами необходимо учитывать их высокую реакционную способность и многофункциональность. Поэтому можно предположить образование различных каучуко-смоляных структур на молекулярном и надмолекулярном уровне [78].

Кроме многофункциональности смол громадное влияние на механизм усиления оказывают также тип каучука и метод их совмещения. Обилие факторов, влияющих на механизм усиления, отражающую механизм взаимодействия всех каучуков различными термореактивными смолами при различных способах совмещения.

Однако при всем многообразии перечисленных выше факторов при совмещении каучуков с термореактивными смолами имеется много общего, что оправдывает попытку найти аналогию в закономерностях изменения свойств этих систем и возможности их направленного синтеза.

Термореактивные, так же, как и термопластичные смолы в большинстве случаев не совместимы с каучуком и образуют гетерогенную двухфазную систему. В такой системе смоляные частицы являются своеобразным наполнителем, и к ней может быть применена существующая теория усиления неорганическими наполнителями [79].

Механизм взаимодействия термореактивных смол с эластомерами зависит от количества введенной смолы и отличается от механизма усиления обычными активными наполнителями.

Небольшие добавки определенного типа термореактивных смол резко увеличивают прочностные и высокоэластические свойства каучуков из-за образования прочных химических связей с эластомерами. Необходимо отметить, что химизм взаимодействия малых добавок термореактивных смол различен в зависимости от структуры смол и эластомера и от методов и

параметров их совмещения. Реакции между каучуком и смолой не идентичен механизму вулканизации каучука смолами [80-83].

Существенное влияние на эффект усиление каучука смолами оказывают кислородсодержащие группы эластомеров. Они, находясь на концах или середине цепи, образуют блок- или привитые сополимеры, у которых длина основной макромолекулы больше отрезков фенольных смол, соединенных с ними валентными связями [84-85].

При всем многообразии схем воздействия каучука и смолы химические связи образуются лишь с небольшим количеством смолы, которое зависит от типа каучука и смолы и технологических параметров их совмещения.

Если в смеси находится смолы больше, чем нужно для взаимодействия с каучуком на молекулярном уровне, создается новая смоляная фаза в среде каучука [81, 86].

При совмещении с каучуком резольной или наволачной смолы с отвердителем в процессе термической обработки смола структурируется с выделением различных по размерам нерастворимых смоляных частиц. Факт усиления смолами, введенными в латекс, объясняется тем, что сильно диспергированная смола, находящаяся в коллоидном состоянии, свободно проникает в микроскопические каналы, пронизывающие гели латекса, и заполняет их.

При усилении эластомеров термореактивными смолами необходимо получать смоляные частицы возможно меньшего размера. Смоляные частицы малого размера можно рассматривать как активные наполнители каучука.

Между модифицированным эластомером и смоляным наполнителем могут возникнуть как межмолекулярные физические, так и химические связи, способствующие эффекту усиления вулканизата. В результате взаимодействия каучука с поверхностью смоляных частиц на них может образовываться каучуковая оболочка, приводящая к значительному улучшению адгезионных свойств.

В процессе совмещения эластомера и смолы возникают различные типы каучуково-смоляных частиц, которые в комплексе повышают физико-механические показатели [82, 87-89].

Следует иметь в виду, что количество и тип каучуково-смоляных структур, полученных в процессе совмещения каучука и смолы и их дальнейшей технологической обработки, зависит от способа совмещения и структуры исходных компонентов. Не во всех полимерных системах, состоящих из каучука и смолы, возникают подобные каучуко-смоляные структуры. При введении смол частично конденсированных в среде латекса, вряд ли можно предполагать образование блокполимеров. В этом случае сохраняется глобулярная структура латекса, поверхность которой модифицирована термореактивной смолой. Глобулы латекса сохраняются и в вулканизованном продукте, а частицы смолы распределены между глобулярными структурами каучука. Природа связи каучука и смолы еще не определена, но учитывая, что прочностные показатели такой системы резко уменьшаются при вальцевании, предполагают наличие физических связей на поверхности глобулы. Считают, что большое влияние на прочность связи смолы и каучука оказывают водородные связи, образованные за счет остаточной влаги, не удалаемой из системы даже при длительной сушке. При замене воды менее летучими веществами, например гликолями, увеличивается термостойкость и механическая прочность вулканизата [90, 91].

Несмотря на однозначные экспериментальные результаты, доказывающие возможность образования химических связей между смолой и каучуком, совмещенных в блоке или на стадии латекса, физические связи являются преобладающими. Установлено, что лишь небольшая часть смолы образует с каучуком химические связи. Основная масса смолы находится в виде отдельной фазы. Эта смоляная фаза представляет собой наполнитель, состоящий из «чистой» смолы, или смолы, модифицированной каучуком.

Смоляной наполнитель связан с каучуком в основном физическими связями, которые разрушаются при повышении температуры или повторной

деформации. Причем количество физических связей тем больше, чем больше содержится смолы в каучуке [83, 92].

Следовательно, в большинстве случаев в результате совмещения эластомеров с термореактивными смолами создается двухфазная система, в которой в основной массе каучука или модифицированного каучуко-смоляного полимера, полученного в результате химического взаимодействия эластомера со смолой, диспергированна вторая фаза смоляных или каучуково-смоляных высокоорганизованных структур, служащая активным наполнителем каучуковой фазы и обеспечивающая усиление аналогично случаю усиления каучука неорганическими наполнителями [84, 93, 94].

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что модификация полимера на стадии латекса низкомолекулярными соединениями позволяет ввести функциональные группы в макромолекулы эластомеров, что улучшает их адгезионные характеристики, позволяет повысить морозо-, тепло- и термостойкость эластомеров; улучшить их усталостные характеристики, увеличить сопротивление озонному, кислородному и атмосферному старению, повысить упругопрочностные свойства и т.д. Модификация не требует создания дополнительных производственных мощностей и разработки новых процессов в промышленности СК и не приводит к существенному усложнению технологии изготовления изделий из эластомеров. Отличие химических реакций в водных дисперсиях состоит в том, что в реакции участвуют реакционноспособные группы, находящиеся на поверхности частицы, и не участвуют группы, находящиеся в ядре частицы, а введение реагента вызывает потерю устойчивости латекса, и поэтому перед реакцией в него вводят дополнительный стабилизатор.

Интерес представляет окисление полимера в латексе. Введение полярных кислородсодержащих групп приводит к образованию эластомеров более мягких, пластичных, стойких, с улучшенными адгезионными свойствами и ФМП покрытий. Введение в полимер латекса эпоксидных групп возможно путем

обработки его перуксусной кислотой или системы пероксид водорода – молибдат или вольфрамат калия. Свойства эпоксидированных продуктов в значительной степени зависят от количества эпоксидного кислорода.

При эпоксидировании надкислотами диеновых полимеров в первую очередь эпоксируются двойные связи звеньев, находящихся в положении 1,4-цис, затем 1,4-транс. Наименее активными являются двойные связи звеньев, находящихся в положении 1,2. Эпоксидированные полидиены и сополимеры диенов со стиролом и нитрилом акриловой кислоты при совмещении с фенолоформальдегидными, мочевиноформальдегидными смолами образуют отверждаемые композиции; в присутствии щавелевой кислоты образуются двухкомпонентные смеси, вулканизуемые при комнатной температуре.

Эпоксидирование полимера на стадии латекса имеет преимущества в том, что нет ограничения в величине молекулярной массы и растворимости полимера, который должен подвергаться эпоксидированию и что этот процесс проводится в водной среде без изменения физического состояния полимера. Преимущество указанного способа состоит еще и в том, что эпоксидированный полимер, несмотря на его возможную большую молекулярную массу, в виде латекса может иметь низкую вязкость, удовлетворяющую технологию при достаточно высоких концентрациях (каучука в латексе — 40-60 %).

Эластомеры, эпоксидированные надуксусной кислотой, отличаются повышенной клейкостью к металлам, большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с исходными.

Один из наиболее распространенных способов модификации латексов – это модификация композиционированием, применяемая, например, для пропитки шинного корда, при получении нетканых материалов в лакокрасочной промышленности.

В процессе совмещения эластомера и смолы возникают различные типы каучуково-смоляных частиц, которые в комплексе повышают физико-механические показатели.

При введении смол частично конденсированных в среде латекса сохраняется глобулярная структура латекса, поверхность которой модифицирована термореактивной смолой. Глобулы латекса сохраняются и в вулканизированном продукте, а частицы смолы распределены между глобулярными структурами каучука. Природа связи каучука и смолы еще не определена, но учитывая, что прочностные показатели такой системы резко уменьшаются при вальцевании, предполагают наличие физических связей на поверхности глобулы. Установлено, что лишь небольшая часть смолы образует с каучуком химические связи. Основная масса смолы находится в виде отдельной фазы. Эта смоляная фаза представляет собой наполнитель, состоящий из «чистой» смолы, или смолы, модифицированной каучуком.

В большинстве случаев в результате совмещения эластомеров с термореактивными смолами создается двухфазная система, в которой в основной массе каучука или модифицированного каучуко-смоляного полимера, полученного в результате химического взаимодействия эластомера со смолой, диспергированна вторая фаза смоляных или каучуково-смоляных высокоорганизованных структур, служащая активным наполнителем каучуковой фазы и обеспечивающая усиление аналогично случаю усиления каучука неорганическими наполнителями.

Цель работы. Расширение областей использования синтетических латексов на основе крупнотоннажных мономеров путем модификации эластомеров на стадии латекса. Получение композиций на основе модифицированного полимера латекса, а также исследование свойств этих композиций.

При этом необходимо решить следующие задачи:

- подобрать эпоксидирующие системы и оптимальные условия модификации на стадии латекса (соотношение компонентов, температура и время), обеспечивающие присоединение полярных групп в кислой, нейтральной и щелочной средах в мягких условиях;

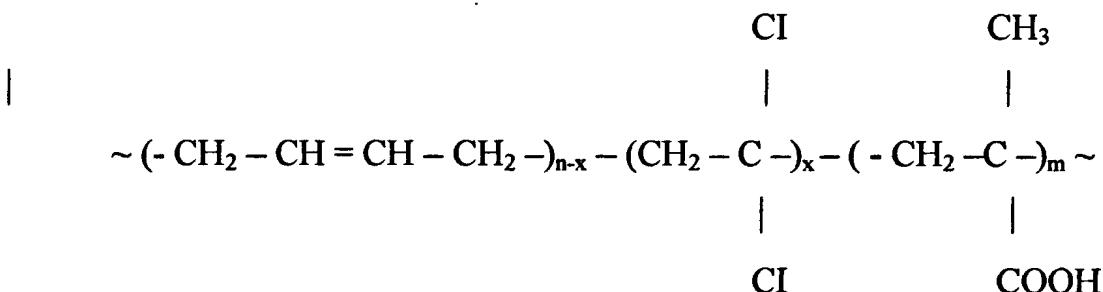
- показать возможность модификации непредельных эластомеров методом «*in situ*» каучуковых латексов в щелочной среде, товарных латексов как в щелочной, так и кислой средах;
- сравнить ФМП и адгезионные свойства пленок модифицированных и исходных полимеров, композиций на их основе;
- изучить влияние условий модификации на ФМП пленок латексов и композиций на их основе;
- изучить влияние ускоренного термоокислительного старения на ФМП модифицированных эпоксидирующими системами полимеров и композиций на их основе.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объект исследования

2.1.1. Полибутадиенвинилиденхлоридный карбоксилсодержащий латекс ВХБК-50

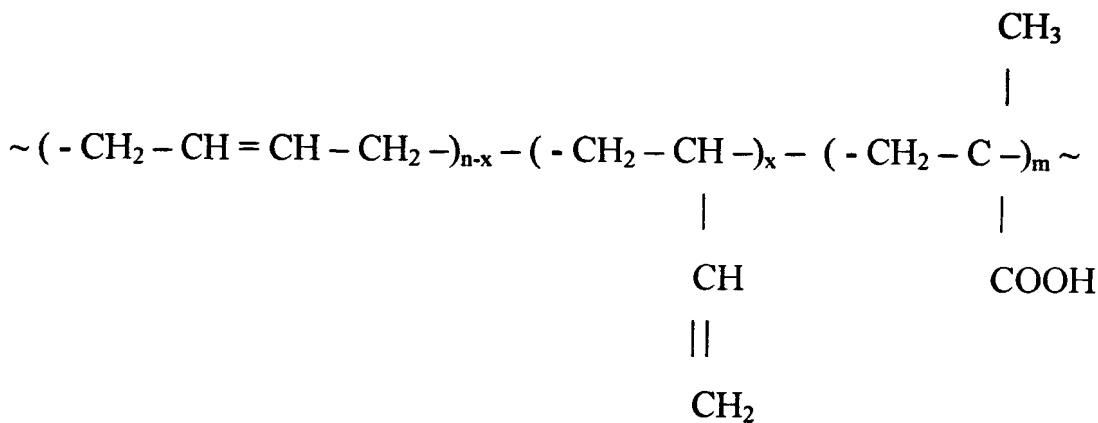
Полибутадиенвинилиденхлоридный, карбоксилсодержащий латекс специального назначения (ВХБК-50), синтезированный в Воронежском филиале ГУП НИИСК (А.с. N 1721058, опытная партия до стадии расщелачивания с сухим остатком 45 %, pH = 2 – 3). Латекс сополимера винилиден-хлорида с бутадиеном, полимеризацию которого проводят в присутствии диазоаминобензола в качестве инициатора и олеата аммония в качестве эмульгатора при плюс 50 - 60 °C до конверсии 55 - 60 %.



где (n-x) - 65 %;
 x - 33 %;
 m - 2 %.

2.1.2. Товарный полибутадиенкарбоксилсодержащий латекс СКД-1С

Товарный полибутадиенкарбоксилсодержащий латекс СКД-1С (ГОСТ 11604-79), получают совместной полимеризацией бутадиена с метакриловой кислотой в водной эмульсии с применением частично разлагаемого эмульгатора – сульфанола НП-3. Латекс СКД-1С – негорючая жидкость белого цвета. Пленка (коагулюм) латекса – горючий материал. Температура самовоспламенения 415 °C. Латекс соответствовал требованиям и нормам указанным в табл. 2.1. Изготовитель ОАО «Воронежсинтезкаучук».



где $n = 98\%$;

$m = 2\%$.

Таблица 2.1

Технические характеристики латекса СКД – 1С (ГОСТ 11604 – 79)

Наименование показателя	Норма
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	28
pH, не менее	9
Поверхностное натяжение, мН/м, не менее	38
Температура желатинизации, °С, не более	+5
Стойкость латекса при разведении водой 1:100	Устойчив
Жесткость полимера (каучука из латекса), Н (гс)	14,7 – 39,2 (1500 – 400)
Прочность связи резины с кордом, Н (кгс), не менее	1470 (150)
Массовая доля легколетучих углеводородов C ₂ – C ₄ , %, не более	0,05

2.1.3. Каучуковый латекс эмульсионного полибутадиена ЭПБ

Каучуковый латекс эмульсионного полибутадиена, наполненного маслом ЭПБМ-15 (с сухим остатком 25 %, pH = 9,5), отобранный до наполнения маслом и противостарителем (ЭПБ), разработанный Воронежским филиалом ГУП НИИСК.

ЭПБ является исходным продуктом для получения каучука ЭПБМ-15. Каучук получают полимеризацией бутадиена в эмульсии при температуре плюс 4 - 8 °С с применением в качестве эмульгатора калиевых мыл смеси смоляных и жирных кислот, содержащий высокоароматическое масло ПН- 6К, в количестве 14-17 % мас. Каучук общего назначения предназначен для применения в шинной промышленности, в промышленности резинотехнических изделий. Каучук должен соответствовать требованиям и нормам указанным в табл. 2.2.

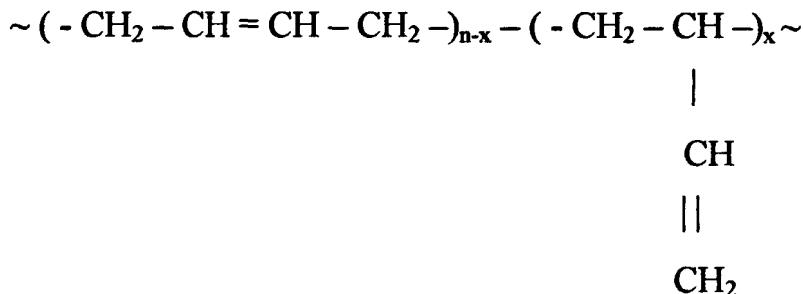


Таблица 2.2
Технические характеристики каучука ЭПБМ – 15 (ТУ 38.403118-98)

Наименование показателя	Норма
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °C)	38 – 50
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее	1,72 (17,5)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	450
Массовая доля золы, %, не более	0,6
Потери массы при сушке, %, не более	0,6
Массовая доля антиоксиданта ВС-1, %	0,2 - 0,40
Массовая доля органических кислот, %	4,5 – 6,5
Массовая доля мыл органических кислот, %, не более	0,2
Массовая доля масла, %	17

2.1.4. Компоненты эпоксирующих систем, наполнители и загустители

В качестве компонентов эпоксирующих систем применяли: пероксид

водорода, формальдегид, тетраборат натрия (бура), молибдат калия, которые хорошо растворимы в воде при 20 °C (см. табл. 2.3).

Таблица 2.3

Характеристика компонентов эпоксирующих систем [95-99]

Наименование компонента	Химическая формула	Тип соединения	Молекулярная масса/ массовый процент $M/\omega, \%$	Температура кипения/ плавления $t_{\text{кип}}/t_{\text{пл}}$ °C
Пероксид водорода	H_2O_2	Слабая кислота РН 3,5-4,5	34/36	150,2/-0,41
Формальдегид	$CH_2=O$	Алифатический альдегид	30,03/30	-19,2/-118
Тетраборат натрия (бура)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Соль тетраборной кислоты	382/10	105°/850
Молибдат калия	K_2MoO_4	Соль молибденовой кислоты	222/5	105°/120

- температура кипения насыщенного раствора.

Пероксид водорода обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами

Формальдегид очень реакционноспособный; сильный восстановитель: из растворов солей осаждает многие металлы, окисляясь в муравьиную кислоту.

Тетраборат натрия (бура) сильными кислотами полностью разлагается.

Молибдат калия получен сплавлением молибдата аммония и калиевой щелочи.

В работе применялись карбамидоформальдегидная (КФС) в наволачной форме и алкилфенолоаминная (АФАС) смолы.

Бутадиенстирольный метилметакрилатный латексный загуститель (БСМК производства ОАО «Воронежсинтезкаучук», ТУ 38.40337-90), представляющий собой латекс тройного сополимера - бутадиена,

метилметакрилата и метакриловой кислоты (65:35:20). Синтез проводят в присутствии эмульгаторов сульфонатного типа при 30-50 °С до практически полного исчерпания мономеров. В работе использовали в качестве загустителя латекса.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методы исследования физико-химических свойств латекса

Изучались следующие физико-химическим свойства латекса: концентрация латекса и полимера в нем, поверхностное натяжение, pH, размер латексных частиц (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4

Физико-химические методы определения свойств латекса

Наименование свойства	Метод исследования
Концентрация латекса	Ускоренный метод высушиванием [100]
Концентрация полимера	Метод коагуляции спиртом [101]
Поверхностное натяжение	Сталагмаметрический [102, 103]
pH	Потенциометрический [104, 105]
Размер латексных частиц	Фотоэлектроколориметрический [106 - 108]

Расчеты по определению размера латексных частиц фотоэлектроколориметрическим методом проводились с использованием пакета прикладных программ для математической обработки данных MatCad 2.50. Среда пакета предназначена для решения математических задач в символьном виде (см. приложение 1).

2.2.2. Методы исследования свойств пленок полимера латекса и композиций

Исследования свойств пленок полимера латекса и композиций на их основе, каучука проводились по стандартным методикам (см. табл. 2.5).

Таблица 2.5

Методы определения свойств пленок полимера латекса и композиций на их основе, каучуков

Наименование свойства	Номер ГОСТа
Растяжение пленок полимера латекса и композиций до и после термоокислительного старения	ГОСТ 270-79
Вязкость по Муни	ГОСТ 10-722-79
Температура стеклования	ГОСТ 7912-79
Эластичность по отскоку	ГОСТ 6950-79

Пленки после высушивания исследовались на молекулярные параметры полимера методом гель – золь анализа

Физико-механические показатели (когезионная прочность (f_{pk}) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p)) пленок полимера латекса и композиций до и после термоокислительного старения на растяжение определяли на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем (РМИ-5) [109, 110].

Определение температуры стеклования проводили динамическим механическим методом на обратном крутильном маятнике при частотах около 1 Гц в интервале температур 100-473 К. Описание особенностей конструкции этого прибора дано в работе [111, 112].

Изменение микроструктуры модифицированных полимеров изучали на Фурье-спектрометре марки ИнфраЛЮМ ФТ (02) с разрешающей способностью $0,5 \text{ см}^{-1}$ (см. приложение 2). Изменение интенсивности полос поглощения спектров изучаемых образцов проводили в пленках толщиной около 20 мкм, полученных на оптически прозрачных кристаллических пластинах кремния [113-117].

Определение молекулярных параметров полимера проводилось методом

гель-золь анализа образцов [118, 119]. Метод включает определение равновесной степени набухания в ацетоне (Q_a), косвенно характеризующую полярность, и толуоле (Q_t), ацетонового экстракта (Ац), содержания золя (S), степень структурирования ($1/Q_t$). Расчеты молекулярных параметров полимеров латекса проводились с использованием пакета прикладных программ для математической обработки данных MatCad 2.50. Среда пакета предназначена для решения математических задач в символьном виде (см. приложение 3).

Характер деформации пленок полимера латекса и композиций изучалось по коэффициентам уточненного уравнения Муни-Ривлина [120, 121]:

$$f = C_1(\lambda - \lambda^{-2})^2 + C_2(1 - \lambda^{-3})^2 + C_3((\lambda - \lambda^{-2})(\lambda^2 + 2\lambda^{-1} - 3)),$$

где f - условное растягивающее напряжение, МПа;

C_1 - коэффициент, характеризующий прочность преимущественно химических связей, МПа;

C_2 - коэффициент, характеризующий прочность преимущественно физических связей, МПА;

C_3 - коэффициент, характеризующий преимущественно растяжимость связей, МПа;

λ – степень удлинения.

Расчеты по определению коэффициентов уточненного уравнения Муни-Ривлина проводились с использованием пакета прикладных программ для математической обработки данных MatCad 2.50. Среда пакета предназначена для решения математических задач в символьном виде (см. приложение 4).

Выделение каучука из латекса ЭГБ проводилось методом солевой коагуляции на водяной бане при 50-60 °С и постоянном перемешивании. Сначала в 100 см³ латекса с сухим остатком 20 % вводят 70 см³ 10 - 12 % раствор хлорида натрия. Затем по каплям вводят 6 - 7 г АФАС. После этого приливают 35 см³ насыщенного раствора хлорида натрия (22 - 25 % раствор) и

раствор серной кислоты с концентрацией 0,3 - 0,5 % до pH не менее 5. Смесь хорошо перемешивают и отстаивают в течение 10 - 15 мин. Полученный коагулум отфильтровывают и промывают три раза дистиллированной водой порциями по 200 - 300 см³, тщательно отжимают и измельчают в мелкую крошку. Крошку выдерживают в сушильном шкафу при 100 - 105 °C около 3 ч, перемешивая каждые 15 - 20 мин.

2.2.3. Метод математической обработки

Планирование эксперимента осуществлялось по схеме полного факторного эксперимента по двум уровням, при двух или трех значениях факторов, влияющих на физико-механические показатели пленок латекса [122 - 130].

Для латексов различной природы изучалось влияние соотношения компонентов эпоксидирующих систем и условий модификаций на ФМП пленок полимера. Математическую модель представляли в виде линейного уравнения регрессии. Для плана 2²:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2,$$

Для плана 2³:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1x_2x_3$$

Отбор значимых коэффициентов с помощью критерия Стьюдента производили вычислением доверительного интервала. Порядок проведения опытов был рандомизирован с помощью таблицы случайных чисел, в каждой точке проводилось по три параллельных опыта. Адекватность найденного уравнения проверяли с помощью критерия Фишера. Критерии Стьюдента и Фишера брали из соответствующих таблиц.

Алгоритм обработки полученных экспериментальных данных реализован в виде программных модулей на IBM на языке MATHCAD. Результаты расчета представлены в таблицах 1-16 приложения 5.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение условий модификации

Процесс модификации полимеров на стадии латекса осуществлялся при перемешивании с эпоксидирующими системой методом «*in situ*», который позволяет вводить компоненты модифицирующих систем в водную дисперсию латекса. Преимущество метода состоит в том, что процесс можно осуществлять как у производителя, так и непосредственно у потребителя.

Модификация латекса ВХБК-50 в кислой (рН 2 - 3) и СКД-1С в кислой и щелочной (рН 4 - 9,5) средах проводилась пермуревиной кислотой, полученной взаимодействием пероксида водорода и формальдегида. Модификация латекса ВХБК-50 в щелочной среде (рН 8 - 9) проводилась перборатом натрия, полученным взаимодействием пероксидом водорода и тетраборатом натрия. Модификация латекса ЭПБ в щелочной среде (рН 7 - 9,3) проводилась пероксидом водорода в присутствии молибденсодержащей соли. Технические характеристики исследуемых латексов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Технические характеристики исследуемых латексов

Наименование показателя	СКД-1С		ВХБК-50		ЭПБ	
	норма	факт.	факт.		факт.	
Сухой остаток, % мас.	н/м 28	45	45,5		25	
Содержание полимера, % мас.	-	41	42		21	
Размеры частиц, нм	-	100 ± 5	100 ± 5		100 ± 5	
pH	н/м 9	9,5	3,0 или 9,0		9,5	
Поверхностное натяжение, мН/м	н/м 38	40	40		58	

По ходу модификации отливались пленки после предварительного подщелачивания раствором KOH до значения pH исходного образца (ИО) в кислой среде до 3, а в щелочной до 9 - 9,5.

Пленки после высушивания исследовались на ФМП: когезионную прочность (f_{pk}), относительное удлинение при разрыве (ε_p), молекулярные параметры полимера методом гель – золь анализа образцов (см. п. 2.2.2).

Изменение pH среды независимо от природы полимера по ходу модификации характеризовалось экстремальной зависимостью. Величина pH сначала снижалась до минимального значения, а затем частично восстанавливалась. Первоначальное снижение pH связано с образованием действительных агентов модификации, а последующее частичное восстановление pH – протеканием вторичных процессов взаимодействия полимера с продуктами разложения эпоксидирующей системы. В ходе процесса модификации в мягких условиях размер латексных частиц, который определяли фотоэлектроколориметрическим методом, не изменялся и составлял 100 ± 5 нм.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено увеличение содержания полярности полимера от 2 до 5 % (см. приложение 2).

3.1.1. Модификация латекса ВХБК-50 в щелочной среде

Среди эпоксидирующих составов по своей доступности, дешевизне и относительной безопасности можно выделить пербораты щелочных металлов. Получают их из тетрабората натрия (буры) по реакции [64]



Модификация полимера латекса ВХБК-50 протекает по двойным связям звеньев бутадиена в первую очередь в положении 1,4-цис, затем 1,4-транс. В процессе получения пербората образуется борная кислота, поэтому для ее связывания необходимо в систему дополнительно вводить щелочь.

Для полимера латекса ВХБК-50, модифицированного при pH 8 - 9 и 20 °C (ВХБК-Эщ), поставлен план эксперимента, где в качестве первого фактора

(x_1) выбрано соотношение компонентов эпоксидирующей системы ($2\text{ H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot10\text{H}_2\text{O}$) равное (6,6 + 0,7) и (13,1+ 1,3) мас. ч., а второго фактора (x_2) – содержание калиевой щелочи равное 0,9 и 1,8 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера латекса [131, 132].

Величина Ац ВХБК-Эщ изменялась от 3 до 6 против 4 % мас. для ИО. Содержания золя - от 1 до 6 против 4 мас. %. Зависимость величин Ац и золя от дозировки эпоксидирующей системы и щелочи отсутствует (см. табл. 3.2).

Таблица 3.2

Влияние условий модификации в щелочной среде на молекулярные параметры полимера ВХБК-50

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК-50: H_2O_2 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:КОН	Время, ч	Ац, % мас.	Q_a , % мас	S, % мас.	$1/Q_r \cdot 10^4$
100: 0 : 0 : 0		4	32	3	26
100: 6,6: 0,7: 0,9	96	3	42	1	24
100: 6,6: 0,7: 0,9	168	3	58	4	19
100: 6,6: 0,7: 0,9	552	3	52	2	18
100: 6,6: 0,7: 1,8	552	6	65	2	24
100: 13,1: 1,3: 0,9	96	5	49	2	18
100: 13,1: 1,3: 0,9	168	3	61	6	16
100: 13,1: 1,3: 0,9	552	5	139	3	14
100: 13,1: 1,3: 1,8	96	3	44	2	19
100: 13,1: 1,3: 1,8	168	5	37	4	21
100: 13,1: 1,3: 1,8	552	5	47	3	22

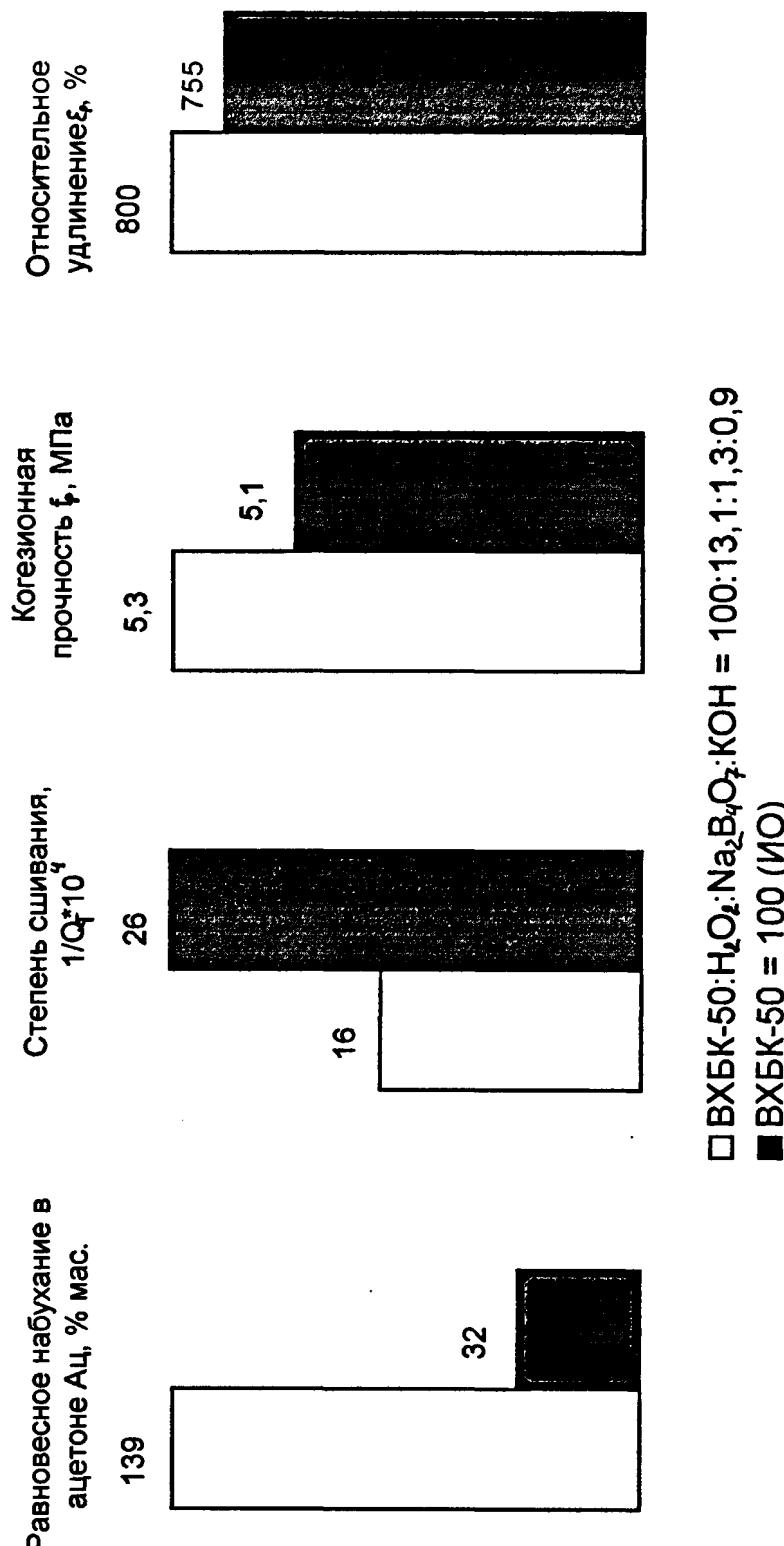


Рис. 3.1. Влияние условий модификации при оптимальном соотношении компонентов элоксидирующей системы за 552 ч в щелочной среде на молекулярные параметры и ФМП пленок латекса ВХБК-50

Величина Q_a по сравнению с ИО увеличилась с 32 до 37-139 мас. %. Обнаружено увеличение Q_a при наибольшем содержании компонентов эпоксидирующей системы и наименьшем щелочи. Наибольшая полярность полимера (139 % мас.) при этом соотношении компонентов достигнута за 552 ч. Изменение величины Q_a с ростом содержания щелочи не обнаружено.

По сравнению с ИО, модификация приводит к снижению $1/Q_t$ с $26 \cdot 10^{-4}$ до $14 \cdot 10^{-4}$ - $24 \cdot 10^{-4}$. С ростом содержания компонентов эпоксидирующей системы и уменьшением содержания щелочи при соотношении ВХБК-50: H_2O_2 : $Na_2B_4O_7$:КОН равном 100:13,1:1,3:0,9 $1/Q_t$ снижалась, достигая наименьшее значение при наибольшей полярности полимера ($14 \cdot 10^{-4}$).

В ходе модификации величина модуля упругого растяжения 300 (f_{300}) осталась на уровне ИО (1,5 МПа), f_{pk} изменилась от 5,1 до 2,3-5,3 МПа, ϵ_p от 755 до 575- 800 % (см. табл. 3.3). Коэффициенты уточненного уравнения Муни-Ривлина, характеризующие прочность преимущественно химических связей C_1 остались на уровне ИО 0,1, физических связей C_2 изменились с 0,3 до 1,1 против 0,8 для ИО. Падение когезионной прочности связано с уменьшением степени сшивания вследствие частичной деструкцией макромолекул полимера по ходу модификации.

Оптимальный режим соответствовал наибольшему уровню содержания компонентов эпоксидирующей системы при наименьшем содержании щелочи при соотношении ВХБК-50: H_2O_2 : $Na_2B_4O_7$:КОН равное 100:13,1:1,3:0,9. По сравнению с ИО ФМП пленок ВХБК-Эщ увеличились незначительно.

По ходу модификации при оптимальном соотношении компонентов содержание полярных групп (Q_a) возрастало, а степень структурирования ($1/Q_t$) уменьшалась за счет разрушения геля. Наибольшее образование полярных групп в молекулах полимера ВХБК-Эщ ($Q_a=139$ мас. %) при наименьшей деструкции ($S = 3$ мас. %) и степени структурирования макромолекул ($1/Q_t = 16 \cdot 10^{-4}$) при росте ФМП получено за 552 ч и 20 °С при pH 8-9 (см. табл. 3.2, 3.3 и рис. 3.1).

Таблица 3.3

Влияние условий модификации в щелочной среде на ФМП полимера ВХБК-50

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК:H ₂ O ₂ :Na ₂ B ₄ O ₇ :КОН	Вре- мя, ч	f ₃₀₀ , МПа	f _{рк} , МПа	ε, %	Коэф. уточненного ур-ния Муни- Ривлина, МПа		
					C ₁	C ₂	C ₃
100: 0 : 0 : 0		1,5	5,1	755	0,1	0,8	1,5
100: 6,6: 0,7: 0,9	96	1,2	3,9	780	0,1	0,5	1,0
100: 6,6: 0,7: 0,9	168	1,3	3,4	730	0,1	0,4	1,6
100: 6,6: 0,7: 0,9	552	1,6	4,9	773	0,1	0,7	1,3
100: 6,6: 0,7: 1,8	552	1,7	2,9	670	0,1	0,8	2,0
100: 13,1: 1,3: 0,9	96	1,2	4,3	760	0,1	1,1	1,8
100: 13,1: 1,3: 0,9	168	1,5	4,4	780	0,2	0,3	2,9
100: 13,1: 1,3: 0,9	552	1,7	5,3	800	0,1	0,4	7,1
100: 13,1: 1,3: 1,8	96	1,4	2,3	650	0,1	0,4	3,7
100: 13,1: 1,3: 1,8	168	1,5	4,4	765	0,1	0,6	4,5
100: 13,1: 1,3: 1,8	552	1,5	3,5	672	0,1	0,4	8,3

По результатам регрессионного и статистического анализа ФМП пленок полимера отлитого из латекса ВХБК-50, модифицированного в щелочной среде при температуре 20 °С за 552 ч получены уравнения регрессии (см. приложение 5 табл. 1-3):

$$f_{рк} = 4,1 + 0,75x_1 - 0,45x_2;$$

$$\varepsilon_p = 752,25 + 30,75x_1 - 34,25x_2.$$

ФМП пленки нарастили с увеличением x₁ и уменьшались с увеличением x₂.

Таким образом, оптимальными условиями модификации полимера латекса ВХБК-50 в щелочной среде являются наибольший уровень содержания компонентов эпоксидирующей системы при наименьшем содержании щелочи при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:Na₂B₄O₇:KOH равном 100:13,1:1,3:0,9 за 552 ч при 20 °C.

3.1.2. Модификация латекса ВХБК-50 в кислой среде

Полимер ВХБК-Эк получен при pH 2–3 и соотношении компонентов эпоксидирующей системы (2H₂O₂ + CH₂O) равном (5,0 + 2,2) и (10,0 + 4,4) мас.ч., при содержании калиевой щелочи - 0 и 1,3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера латекса [131, 133].

Перед отливом пленок систему подщелачивали до pH 9, то есть до значения pH исходного образца. Вследствие высокой адгезии к стеклянной подложке пленки имели трещины по поверхности, что позволило определить их ФМП.

По сравнению с ИО величина Ац в ходе модификации увеличилась с 2 до 2-44 % мас. (см. табл. 3.4). Причем увеличение Ац проходило как с ростом содержания компонентов эпоксидирующей системы, так и ростом дозировки щелочи (см. рис. 3.2). Наибольшая величина Ац (44 % мас.) наблюдалась через 864 ч при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:10,0:4,4:1,3. Такой скачок Ац, по-видимому, объяснялся деструкцией макромолекул полимера латекса с образованием ацетонорастворимых низкомолекулярных продуктов.

По сравнению с ИО величина золя в ходе модификации увеличилась с 3 до 3-53 % мас. Причем наибольшее увеличение золя наблюдалось при наибольшем содержании компонентов эпоксидирующей системы и щелочи при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:10,0:4,4:1,3. Наибольшее значение золя (53 мас. %) обнаружено за 264 ч. реакции. Увеличение времени модификации до 864 ч привело к снижению содержания золя до 31 % мас. и

увеличению Ац. до 44 % мас., что указало на частичное структурирование полимера ВХБК-Эк.

Таблица 3.4

Влияние условий модификации ВХБК-50 в кислой среде на молекулярные параметры полимера

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК-50:H ₂ O ₂ :CH ₂ O:КОН	Время, ч	Ац, % мас.	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _r *10 ⁴
100: 0 : 0 : 0		2	86	3	17
100:5,0:2,2:0	96	3	117	3	19
100:5,0:2,2:0	264	4	209	3	14
100:5,0:2,2:0	864	5	197	3	17
100:5,0:2,2:1,3	96	3	193	3	18
100:5,0:2,2:1,3	264	2	96	4	16
100:5,0:2,2:1,3	864	3	122	3	19
100:10,0:4,4:0	96	6	91	4	25
100:10,0:4,4:0	264	4	126	3	19
100:10,0:4,4:0	864	3	97	3	22
100:10,0:4,4:1,3	96	38	19	49	22
100:10,0:4,4:1,3	264	39	12	53	21
100:10,0:4,4:1,3	864	44	30	31	23

По сравнению с ИО (86 % мас.) величина Q_a изменялась неоднозначно от 12 до 209 мас. %. Обнаружено уменьшение Q_a с увеличением содержания компонентов эпоксидирующей системы и щелочи. Наибольшее присоединение полярных групп к полимеру латекса (209 % мас.) наблюдалось при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:КОН равном 100:5,0:2,:0.

Величина $1/Q_t$ изменялась от $14 \cdot 10^{-4}$ до $23 \cdot 10^{-4}$. Установлено увеличение $1/Q_t$ с ростом дозировки эпоксидирующей системы. Следовательно, при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:10,0:4,4:1,3 (см. табл. 3.4) обнаружена деструкция в среднем 41 % полимера латекса с образованием ацетонорастворимых и 25 % толуолорастворимых соединений при сохранении степени структурирования ($22 \cdot 10^{-4}$) оставшегося слабополярного геля (20 мас. %). В свою очередь, отсутствие структурирования и деструкции образцов при наибольшем присоединении полярных групп по сравнению ИО соответствует соотношению ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равному 100:5,0:2,2:0 (см. рис. 3.2).

Таким образом, величина молекулярных параметров полимера ВХБК-Эк, модифицированного в кислой среде методом «*in situ*» указывала, что оптимальным является нижний уровень содержания компонентов при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:5,0:2,2:0, обеспечивающий наименьшее значение $1/Q_t$ при одновременном наибольшем содержании полярных групп (Q_a). Модификация полимера латекса в течение 96, 264 и 864 ч протекала без изменения золя и $1/Q_t$. Величина Q_a достигла максимального значения 209 мас. % уже за 264 ч. Достаточное время модификации при 20 °C в кислой среде ограничивалось интервалом 96-264 ч.

Модификация полимера при соотношении ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:10,0:4,4:1,3 также зависела от продолжительности реакции. Наибольшее содержание золя (53 % мас) при самой низкой полярности (12 мас. %) достигнуто за 264 ч.

Следовательно, подтверждена более высока скорость модификации ВХБК-50 в кислой среде за 264 ч по сравнению со щелочной средой за 552 ч.

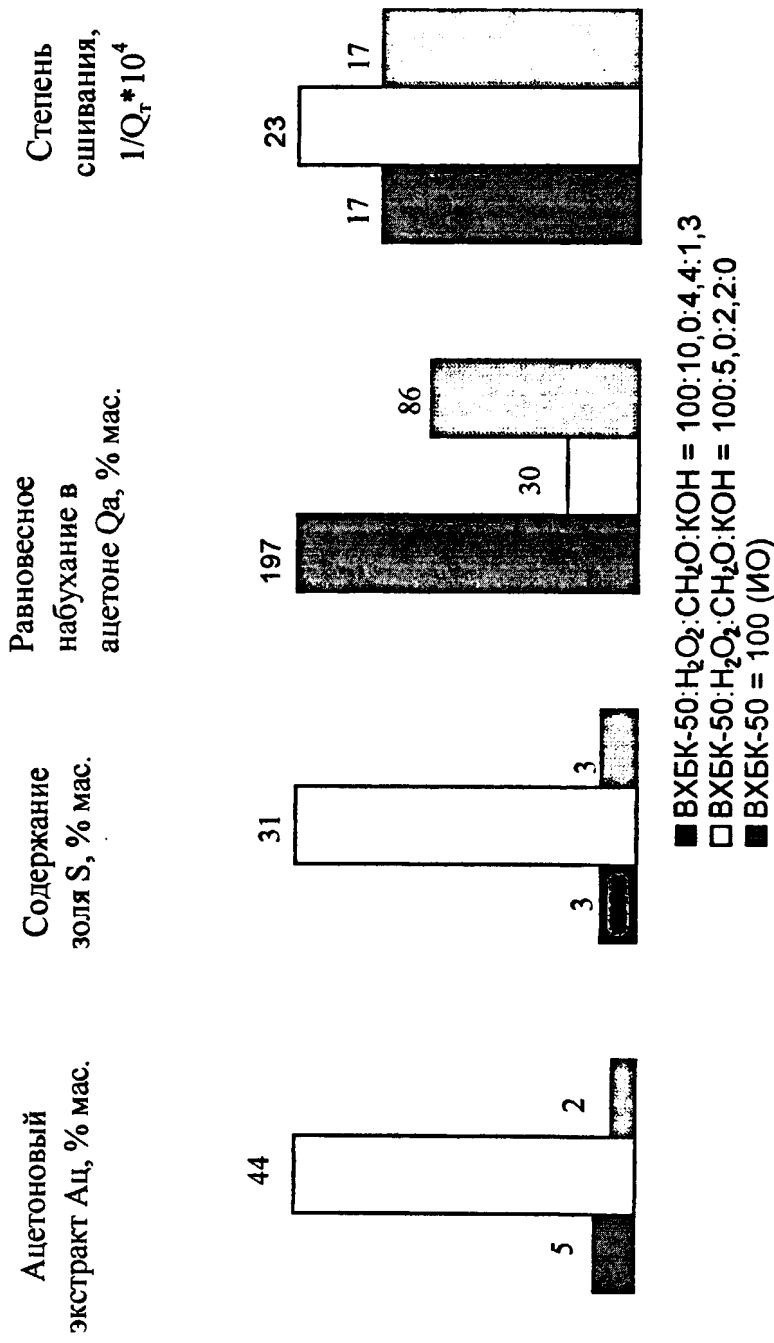


Рис. 3.2. Влияние модификации на молекулярные параметры модифицированного в кислой среде полимера латекса ВХБК-50 за 864 ч

3.1.3. Изучение условий модификации латекса СКД -1С

Для латекса СКД, модифицированного при рН 4-9,3 (СКД-Э), поставлен план эксперимента, где в качестве первого фактора (x_1) выбрано соотношение компонентов эпоксидирующей системы ($2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$) равное (2,5 + 1,1) и (5,0 + 2,2) мас. ч. на 100 мас. ч. полимера латекса, второго фактора (x_2) – время 96 и 134 ч, третьего (x_3) – температура реакционной среды 20, 40, 60 °C [134, 135].

В СКД-Э (см. табл. 3.5) содержание Ац и золя превышало значение для ИО, а с увеличением температуры и, в особенности, времени модификации, уменьшалось. При повышенном содержании эпоксидирующей системы величина золя также превышала значение ИО, но изменялась неоднозначно: при 96 ч проходила через минимальное значение (40 °C), а при 134 ч увеличивалась с ростом температуры.

За 96 ч и наибольшем уровне компонентов эпоксидирующей системы с увеличением температуры Q_a увеличивалась, а при двухкратном уменьшении содержания эпоксидирующей системы не изменялась.

При наибольшем уровне содержания эпоксидирующей системы с ростом температуры и времени величина золя и $1/Q_t$ возрастили, что указывает на одновременное протекание как процессов деструкции, так и структурирования. При наименьшем уровне содержания компонентов эпоксидирующей системы повышение температуры не влияло на деструкцию (S), но способствовало увеличению сшиванию ($1/Q_t$). Продолжение модификации выше 96 ч приводит к уменьшению содержания золя при одновременном увеличении $1/Q_t$. Таким образом, уровень молекулярных параметров (низкая $1/Q_t$ и большая Q_a) объясняет улучшение ФМП (см. табл. 3.6).

Увеличение когезионной прочности (f_{pk}) при сохранении высокоэластических свойств (ϵ_p) объясняется присоединением полярных групп при постоянстве $1/Q_t$.

Таблица 3.5

Влияние условий модификации на молекулярные параметры полимера латекса СКД-1С

Соотношение компонентов, мас. ч. СКД-1С:H ₂ O ₂ :H ₂ CO	Время, ч	t, °C	A _ц , % мас.	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _T *10 ⁴
100: 0 : 0	-	20	1	34	16	7
100:5,0:2,2	96	20	4	34	25	6
100:5,0:2,2	96	40	1	34	18	6
100:5,0:2,2	96	60	1	45	33	8
100:5,0:2,2	134	20	6	46	30	11
100:5,0:2,2	134	40	5	41	45	10
100:5,0:2,2	134	60	3	48	56	13
100:2,5:1,1	96	20	3	36	38	5
100:2,5:1,1	96	40	2	34	37	6
100:2,5:1,1	96	60	2	32	36	6
100:2,5:1,1	134	20	2	31	25	5
100:2,5:1,1	134	40	6	11	24	9
100:2,5:1,1	134	60	8	16	22	10

По результатам регрессионного и статистического анализа ФМП пленок полимера латекса СКД-Э получены уравнения регрессии (см. приложение 4 табл. 4-6)

$$f_{pk} = 0,43 + 0,1x_1 - 0,08x_1x_2;$$

$$\epsilon_p = 67,08 + 14,68x_1 + 7,08x_2 + 8,75x_1x_2 x_3.$$

На ФМП усиливающее влияние оказывает содержание x₁. Взаимосвязь x₁ и x₂ уменьшает f_{pk}. Рост всех факторов увеличивает ε_p. Оптимальному режиму соответствовал низкий уровень содержания компонентов при соотношении СКД:H₂O₂:H₂CO равное 100:5,0:2,2 мас., время менее 96 ч, так как увеличение

продолжительности процесса не улучшает ФМП, температура 20–40 °С. Увеличение температуры выше 40 °С приводит к повышенному сливкообразованию и ухудшению ФМП пленок.

Таблица 3.6

Влияние условий модификации полимера латекса СКД-1С на ФМП пленок

Соотношение компонентов, мас. ч. СКД-1С:H ₂ O ₂ :CH ₂ O	Время, ч	t, °C	f _{pk} , МПа	ε _p , %
100: 0 : 0	-	20	0,2	230
100:5,0:2,2	96	20	0,5	930
100:5,0:2,2	96	40	0,6	660
100:5,0:2,2	96	60	0,2	400
100:5,0:2,2	134	20	0,5	700
100:5,0:2,2	134	40	0,5	930
100:5,0:2,2	134	60	0,4	530
100:2,5:1,1	96	20	0,5	270
100:2,5:1,1	96	40	0,4	530
100:2,5:1,1	96	60	0,3	830
100:2,5:1,1	134	20	0,4	600
100:2,5:1,1	134	40	0,5	700
100:2,5:1,1	134	60	0,4	470

По ходу модификации выявлено экстремальное изменение pH систем (см. табл. 3.7). Минимальное значение pH при 20 °С приходится на 48 ч, а при 30 °С на 24 ч. По-видимому, минимальному значению pH соответствовало наибольшая концентрация муравьиной кислоты – продукта образования (или разложения) пермуравьиной кислоты.

Таблица 3.7

Изменение pH по ходу модификации полимера латекса СКД-1С при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы

Температура, °C	Время, ч					
	0	3	24	48	96	120
20	9,5	8,3	7,6	7,0	7,0	7,2
30	9,5	8,0	4,0	4,0	6,2	7,1

Изменение pH реакционной среды можно использовать в качестве косвенного параметра оценки степени модификации [137].

Модификация в СКД-1С при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы в более узком интервале температур (20 и 30 °C) за 24 ч по сравнению с ИО не изменила величину Ац (1 % мас.) и Q_a (34 % мас.) при увеличении золя с 16 до 21-29 % мас. и 1/Q_r с $7 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 3.8). Это объясняет сохранение f_{pk} на уровне ИО 0,2 МПа и снижение ε_p с 635 до 503-617 % (см. табл. 3.8) [136].

Модификация в течение 48 ч привела к увеличению величины Ац с 1 до 2-3 %мас., Q_a с 34 до 34-36 % мас., содержание золя с 16 % мас. до 36-37 % мас. при одновременном сохранении величины 1/Q_r. Это косвенно указывало на прирост содержания растворимого полимера вследствие преобладания процессов деструкции над структурированием (см. табл. 3.8). При этом произошло повышение f_{pk} до 0,3 МПа и ε_p до 680-833 % (см. табл. 3.9). Следовательно, необходимое время модификации составило 48 ч.

Увеличение температуры модификации с 20 до 30 °C привело к росту деструкции за 24 ч модификации и не повлияло на другие молекулярные параметры.

Таблица 3.8

Влияние ускоренного старения (до/после) на молекулярные параметры пленок полимера латекса СКД-1С, модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы

Условия модификации		Ац, % мас.	Q _a , % мас.	S, % мас.	1/Q _r *10 ⁴
t, °C	время, ч				
20	0	1 / 6	34 / 23	16 / 18	7 / 14
20	24	1 / 5	34 / 23	21 / 3	9 / 20
30	24	1 / 5	34 / 21	29 / 12	7 / 18
20	48	2 / 4	36 / 22	38 / 13	5 / 15
30	48	2 / 5	34 / 19	37 / 11	6 / 22

Таблица 3.9

Влияние ускоренного старения (до/после) на ФМП пленок полимера латекса СКД-1С, модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы

Условия модификации		f _p , МПа	ε _p , %	Коэффициенты сохранения	
t, °C	время, ч			K _f	K _s
20	0	0,2 / 0,4	625 / 40	2	0,1
20	24	0,2 / 0,5	647 / 35	2,5	0,1
30	24	0,2 / 0,5	503 / 35	2,5	0,1
20	48	0,3 / 0,5	680 / 20	2,3	0,03
30	48	0,3 / 0,5	833 / 15	2,3	0,02

Кривая «напряжения f – деформации ε » (см. рис.3.3, 3.4) для ИО соответствовала вязко – упругому состоянию полимера (кривая 1). Модуль упругого растяжения M_{100} достиг 0,25 МПа и затем напряжение снижалось, достигая при разрыве 0,2 МПа. Кривые пленок модифицированного полимера напоминали упруго-вязкое состояние (кривые 2,3). Им свойственно увеличение M_{100} до меньшего уровня (0,28 МПа) и сохранение этого значения вплоть до момента разрушения. Вид кривых практически не зависел от времени и температуры модификации полимера.

Следовательно, модификация полимера латекса СКД-1С при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы СКД-1С: $H_2O_2:H_2CO$ равной 100:2,5:1,1 мас. ч. привела к увеличению ФМП за 48 ч по сравнению с ИО в 1,5 раза. Одновременный рост f_p и ε_p при сохранении $1/Q_t$ не связан со структурированием полимера, а объясняется увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Длительное хранение в течение 720 ч латекса СКД-Э, модифицированного при оптимальных соотношениях компонентов, не зависимо от времени и температуры процесса, после подщелачивания до pH 9,5 привело к снижению pH до 4,7-6, увеличению f_{pk} до 0,4-0,6 МПа и падению ε_p до 117-163 % (см. табл. 3.10), что объяснялось ростом $1/Q_t$ до $8 \cdot 15 \cdot 10^{-4}$ при одновременном снижении золя до 5-7 % мас. при сохранении полярности полимера вследствие протекания вторичных процессов структурирования, которые росли с увеличением времени модификации (см. табл. 3.11). Увеличение температуры с 20 до 30 °C приводит к увеличению pH с 4,7 до 6, увеличению f_{pk} до 0,6 МПа и ε_p до 163 %. Размер латексных частиц через 360 ч начал нарастать и через 720 ч превысил 150 ± 5 нм. Это указывает на необходимость прерывания стопперированием процессов модификации.

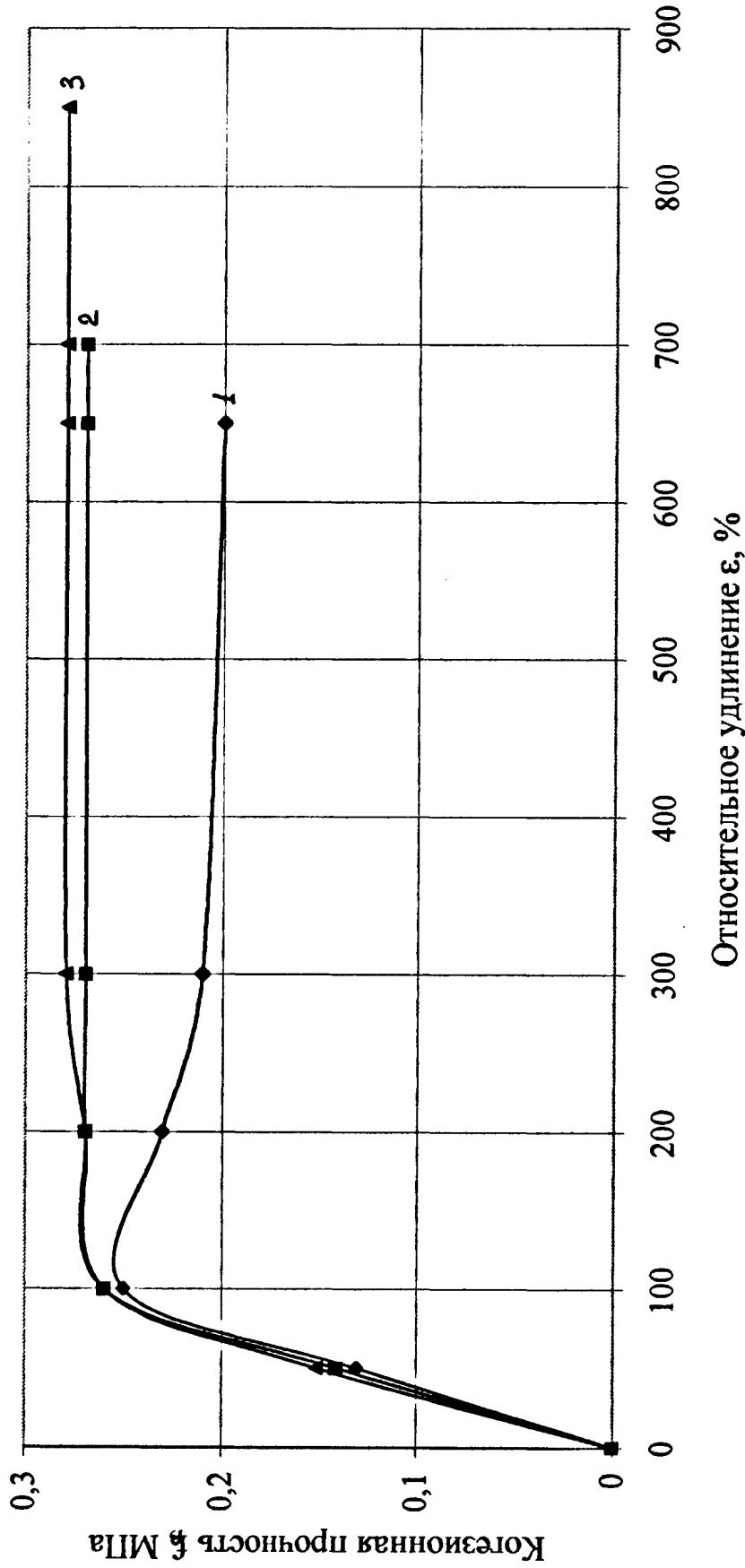


Рис. 3.3. Влияние температуры модификации при оптимальном содержании компонентов за 24 ч на вид кривой «напряжение (f) – деформация (ϵ)» пленок 1 - ИО СКД-1С; 2 и 3 - СКД-Э при $t = 20$ и 30°C соответственно

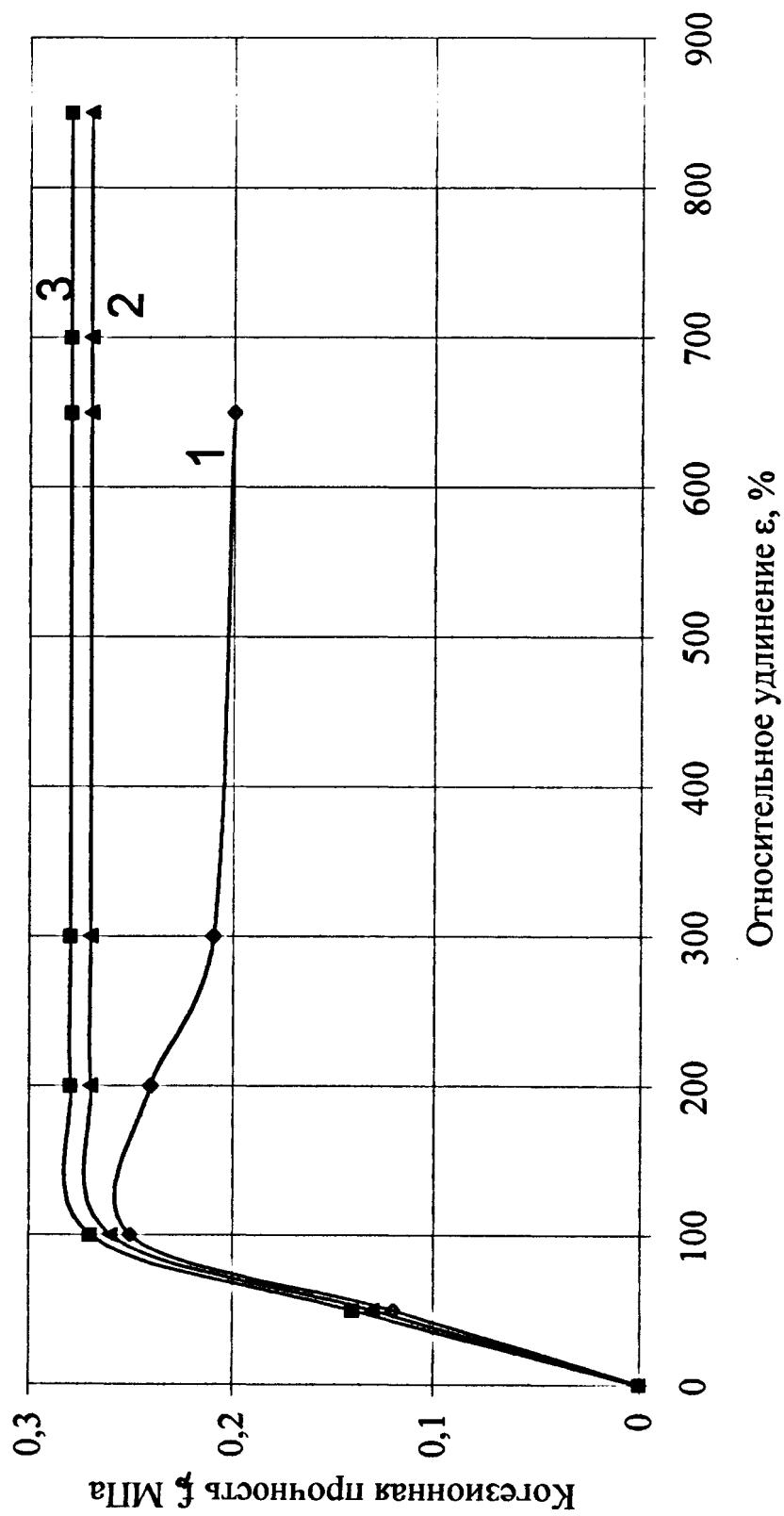


Рис. 3.4. Влияние температуры модификации при оптимальном содержании компонентов за 48 ч на вид кривой «напряжение (f) – деформация (ε)» пленок: 1 - ИО СКД-1С; 2 и 3 - СКД-Э при $t = 20$ и 30°C соответственно

Таблица 3.10

Влияние ускоренного старения (до/после) на ФМП пленок после хранения в течение 720 ч модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы полимера латекса СКД-1С

Условия модификации		f_p , МПа	ε_p , %	Коэффициенты сохранения	
				K_f	K_e
20	0	0,2 / 0,4	625 / 40	2	0,1
20	24	0,4 / 1,6	117 / 0	4	0
30	24	0,6 / 1,3	163 / 0	2,1	0
20	48	0,5 / 2,1	163 / 0	4,2	0
30	48	растрескался		-	-

Таблица 3.11

Влияние ускоренного старения (до/после) на молекулярные параметры после хранения в течение 720 ч модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы полимера латекса СКД-1С

Условия модификации		$A_{ц}$, % мас.	Q_a , % мас	S , % мас.	$1/Q_r \cdot 10^4$
$t, {}^\circ\text{C}$	время, ч				
20	0	1 / 6	34 / 23	16 / 18	7 / 14
20	24	5 / 22	32 / 21	7 / 1	8 / 20
30	24	4 / 21	35 / 24	5 / 1	8 / 30
20	48	9 / 18	39 / 25	7 / 1	14 / 42
30	48	4 / 18	33 / 21	6 / 1	15 / 30

На практике важно сохранить свойства модифицированного полимера во времени («жизнеспособность»), т.е. подобрать стоппер при котором ФМП пленок латекса не меняются.

Наилучшее стопперирование достигается введением щелочи до pH 10,5. Через 336 ч стопперирования значение pH снизилось до 9,5, размер латексных частиц не превысил 100 ± 5 нм, ФМП пленок и молекулярные параметры модифицированного полимера при этом не ухудшились (см. табл. 3.12). Дальнейшее стопперирование приводит к росту размера латексных частиц и ухудшению ФМП [138].

Таким образом, для прекращения процесса модификации достаточно подщелачивание до pH более 10,5. Стопперирование не должно превышать 336 ч.

Таблица 3.12

Молекулярные параметры и ФМП пленок полимера СКД-Э, модифицированного при оптимальном соотношении компонентов и стопперированного 5 % раствором KOH

Условия модификации		Q_a , % мас.	S, % мас.	$1/Q_T \cdot 10^4$	f_{pk} , МПа	ϵ_p , %
t, °C	время, ч					
20	0	34	16	7	0,2	625
20	48	34	16	8	0,2	610
30	48	35	17	9	0,3	600

3.1.4. Модификация каучукового латекса ЭПБ в щелочной среде

ЭПБ характеризуется низкими техническими показателями. В связи с этим актуально улучшение его свойств модификацией эпоксидированием по двойным связям макромолекул.

По сравнению с товарными латексами каучуковая дисперсия ЭПБ характеризуется низкой стабильностью как коллоидная система. В качестве

стабилизатора каучукового латекса ЭПБ используют биологически «мягкие» ПАВ на основе солей жирных и смоляных кислот. Поэтому модификация полимера ЭПБ на стадии латекса без дополнительной стабилизации биологически «жесткими» ПАВ возможна только в щелочной среде.

Известна модификация эпоксидированием в щелочной среде перборатами или пероксидом водорода в присутствии солей металлов переменной валентности (молибдена или ванадия)[65].

По ходу модификации изменение pH характеризовалось экстремальной зависимостью (см. табл. 3.13). Величина pH сначала снижалась до минимального значения, а затем частично восстанавливалась.

Таблица 3.13

Изменение pH в процессе модификации полимера латекса ЭПБ

Соотношение компонентов, мас. ч. ЭПБМ:H ₂ O ₂ :K ₂ MoO ₄	t, °C	Значение pH					
		Время модификации, ч					
		0	3	48	96	168	216
100:5,0:0,05	20	9,5	8,75	8,75	8,5	8,4	8,45
100:2,5:0,05	20	9,5	8,9	8,9	8,75	8,35	8,7
100:5:0,025	20	9,5	8,7	8,6	8,6	8,7	8,7
100:2,5:0,025	20	9,5	8,9	8,8	8,65	8,65	8,7
100:5,0:0,05	30	9,5	8,8	8,45	8,2	8,2	8,5
100:2,5:0,05	30	9,5	8,75	8,4	8,1	8,5	8,7
100:5,0:0,025	30	9,5	8,75	8,4	8,4	8,5	8,6
100:2,5:0,025	30	9,5	8,9	8,5	8,4	8,4	8,75

Увеличение температуры процесса с 20 до 30 °C обеспечивало большую величину падения pH и ускоряло процесс достижения минимального pH. Так, например, с целью достижения минимального значения pH при 20 °C требовалось 168 ч, а при 30 °C было достаточно 96 ч. Первоначальное

увеличение концентрации ионов водорода в реакционной среде объяснялось, по-видимому, образованием промежуточных продуктов – действительных агентов модификации, а последующее частичное снижение концентрации (увеличение pH) – протеканием вторичных процессов взаимодействия полимера с продуктами разложения эпоксидирующей системы. С ростом содержания катализатора (молибдата калия) убыль pH нарастала [139].

Каучуковый латекс ЭПБ, модифицированный при pH 7-9,5 (ЭПБ-Э) исследовался при содержании пероксида водорода (x_1) равном (2,5 и 5,0) мас.ч. в присутствии молибденсодержащей соли (x_2) равной (0,05 и 0,025) мас. ч. на 100 мас. ч. полимера и температурах (x_3) 20 и 30 °C (см. приложение 5, табл. 10-16).

При продолжительности модификации 48 ч

$$f_{pk} = 0,45 + 0,07x_3 + 0,06x_1x_2 + 0,06x_1x_2x_3;$$

$$\varepsilon_p = 1386 - 31,7x_1 - 214,2x_3 - 39,2x_1x_2 - 31,7x_1x_3 - 39,2x_1x_2x_3.$$

При продолжительности модификации 168 ч

$$f_p = 0,44 + 0,083x_3$$

$$\varepsilon_p = 1075,5 - 51,67x_1 - 503,3x_3 - 26,67x_1x_2 - 72,5x_1x_3 - 13,3x_2x_3 - 14,17x_1x_2x_3$$

При продолжительности модификации 216 ч

$$f_p = 0,44 - 0,032x_1x_2 - 0,033x_1x_2x_3$$

$$\varepsilon_p = 1056 - 128,33x_1 - 130x_2 - 554,17x_3 + 69,17x_1x_2 - 128,33x_1x_3 - 130x_2x_3 + 69,17x_1x_2x_3$$

При времени модификации 48 ч когезионную f_p равнозначно усиливает x_3 , взаимодействие x_1 и x_2 , а так же взаимодействие всех факторов. На ε_p рост всех факторов оказывают отрицательное влияние, причем x_3 самое существенное. При времени эпоксидирования 168 ч усиливает f_p только x_3 , а на ε_p все факторы оказывают отрицательное влияние, причем x_3 самое наибольшее, как и в предыдущем случае. При времени эпоксидирования 216 ч взаимодействие x_1 и x_2 и взаимодействие всех факторов оказывает отрицательное влияние на f_p , но взаимодействие всех факторов усиливает ε_p . Таким образом, оптимальному режиму модификации соответствовал

наибольший уровень содержания пероксида водорода и наименьший – катализатора при соотношении компонентов ЭПБ: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{K}_2\text{MoO}_4$ равном 100:5:0,025 при 20 °С за 48 ч.

Модификация ЭПБ не зависимо от условий по сравнению с ИО привела к увеличению f_{pk} с 0,2 до 0,3-0,6 МПа (см. табл.3.14). Величина ϵ_p изменялась неоднозначно: не зависимо от соотношения компонентов эпоксидирующей системы и времени при 20 °С увеличивалась с 375 до 1533-1600 %, при 30 °С величина ϵ_p за 48-168 ч увеличивалась до 390-1300 %, что сопровождалось сохранением Ац на уровне ИО (1-2 % мас.), ростом золя с 17 до 17-38 % мас., при некотором снижении $1/Q_t$ с $6 \cdot 10^{-4}$ до $3-5 \cdot 10^{-4}$. При 30 °С и за 216 ч модификации величина ϵ_p уменьшалась до 133-375 % при увеличении Ац до 2-5 % мас. и $1/Q_t$ до $7-10 \cdot 10^{-4}$, при снижении золя до 7-11 % мас.

Увеличение времени модификации при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы от 48 до 216 ч при 20 °С превысило f_{pk} ИО в 2 раза с 0,2 до 0,4 МПа (см. табл.3.14). При данном режиме получен модифицированный эластомер с аномально высоким ϵ_p 1600 % и более, многократно превышающее ϵ_p ИО (375 %). Это объясняется разрушением геля в ЭПБ-Э, подтверждаемое увеличением золя с 17 до 18-28 % мас. при одновременном снижении $1/Q_t$ с $6 \cdot 10^{-4}$ до $4-5 \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 3.15).

При увеличении температуры до 30 °С при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы характер изменения ФМП пленок модифицированного полимера меняется. Когезионная прочность с течением времени увеличивается с 0,2 до 0,6 МПа при одновременном снижении ϵ_p с 1200 до 377 % вследствие протекания вторичных процессов структурирования. Это подтверждается снижением величины золя с 27 до 7 % мас. и ростом $1/Q_t$ с $4 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$.

Представляет интерес рассмотрение кривых « $f - \epsilon$ » для ЭПБ-Э (см. рис. 3.5). Первый участок кривых 2 и 3 характеризует деформацию матрицы глобул латекса, при этом напряжение (f) резко возрастало. Деформация имела упругий характер. Второй участок характеризует ориентацию и течение глобул латекса

в направлении действия приложенной силы, при этом напряжение изменилось незначительно. Третий участок показывает деформацию модифицированной оболочки латексных частиц, возникающих за счет наличия полярных связей, что приводит к росту напряжения. Четвертый участок, то есть участок с неизменным напряжением при дальнейшем растяжении указывает на ориентацию и течение модифицированных макромолекул в поверхностных слоях глобул.

Следовательно, пленки полимера латекса ЭПБ-Э при оптимальном соотношении компонентов ЭПБ:H₂O₂:K₂MoO₄ равное 100:5:0,025 характеризовались наличием двух участков упругого характера, образовавшихся вследствие последовательного ориентирования макромолекул эластичной матрицы затронутой и не затронутой модификацией. Следовательно, модификация поверхностных слоев глобул приводит к появлению микронеоднородности. Полимер латекса ЭПБ-Э ведет себя аналогично полимерно-смоляной композиции, полученной на стадии латекса.

Таким образом: - независимо от природы полимера латекса, модификация при температурах выше 40 °C приводит к ухудшению ФМП пленок и повышенному сливкообразованию;

- время модификации ограничивается 48 ч, так как дальнейшее продолжение процесса не улучшает ФМП пленок латекса;
- кинетика изменения pH реакционной среды в сочетании с молекулярными параметрами позволяет прогнозировать степень модификации и изменение ФМП пленок полимера латекса;
- модификация в оптимальных условиях приводит к увеличению отдельных ФМП у полимеров латексов СКД-1С и ЭПБ, и незначительно у латекса ВХБК-50 в щелочной среде.

Таблица 3.14

Влияние условий модификации на ФМП пленок полимера латекса ЭПБ

Соотношение компонентов, мас. ч. ЭПБ:H ₂ O ₂ :K ₂ MoO ₄	t, °C	Время, ч	f _{pk} , МПа	ε _p , %
100: 0 : 0	20	-	0,2	375
100:5:0,05	20	48	0,4	1600
100:2,5:0,05	20	48	0,4	1600
100:5:0,025	20	48	0,4	>1600
100:2,5:0,025	20	48	0,4	1600
100:5:0,05	30	48	0,6	1017
100:2,5:0,05	30	48	0,4	1300
100:5:0,025	30	48	0,4	1200
100:2,5:0,025	30	48	0,6	1177
100:5:0,05	20	168	0,4	1600
100:2,5:0,05	20	168	0,3	1583
100:5:0,025	20	168	0,4	1600
100:2,5:0,025	20	168	0,3	1533
100:5:0,05	30	168	0,5	390
100:2,5:0,05	30	168	0,5	725
100:5:0,025	30	168	0,5	503
100:2,5:0,025	30	168	0,6	670
100:5:0,05	20	216	0,4	1600
100:2,5:0,05	20	216	0,4	1600
100:5:0,025	20	216	0,4	1600
100:2,5:0,025	20	216	0,4	1600
100:5:0,05	30	216	0,5	133
100:2,5:0,05	30	216	0,5	370
100:5:0,025	30	216	0,5	375
100:2,5:0,25	30	216	0,3	320

Таблица 3.15

Влияние условий модификации на молекулярные параметры полимера латекса ЭПБ

Соотношение компонентов, мас. ч. ЭПБ:H ₂ O ₂ :K ₂ MoO ₄	Время, ч	t, °C	A _ц , % мас.	Q _а , % мас.	S, % мас.	1/Q _т ·10 ⁴
100: 0 : 0	-	20	2	42	17	6
100:5:0,05	48	20	2	40	17	5
100:2,5:0,05	48	20	1	32	20	5
100:5:0,025	48	20	3	35	18	5
100:2,5:0,025	48	20	3	36	17	5
100:5:0,05	48	30	2	35	28	4
100:2,5:0,05	48	30	1	32	13	4
100:5:0,025	48	30	2	32	21	4
100:2,5:0,025	48	30	3	30	13	5
100:5:0,05	168	20	1	37	18	7
100:2,5:0,05	168	20	2	33	16	5
100:5:0,025	168	20	2	32	28	4
100:2,5:0,025	168	20	1	36	16	5
100:5:0,05	168	30	3	29	23	5
100:5:0,025	168	30	3	29	4	5
100:5:0,025	168	30	2	44	11	6
100:5:0,05	168	30	3	29	15	5
100:5:0,05	216	20	1	27	21	4
100:5:0,025	216	20	2	35	21	3
100:5:0,025	216	20	3	29	31	3
100:5:0,05	216	20	3	29	17	5
100:5:0,05	216	30	4	25	9	7
100:5:0,025	216	30	2	27	11	7
100:5:0,025	216	30	4	27	7	10
100:5:0,05	216	30	5	32	8	8

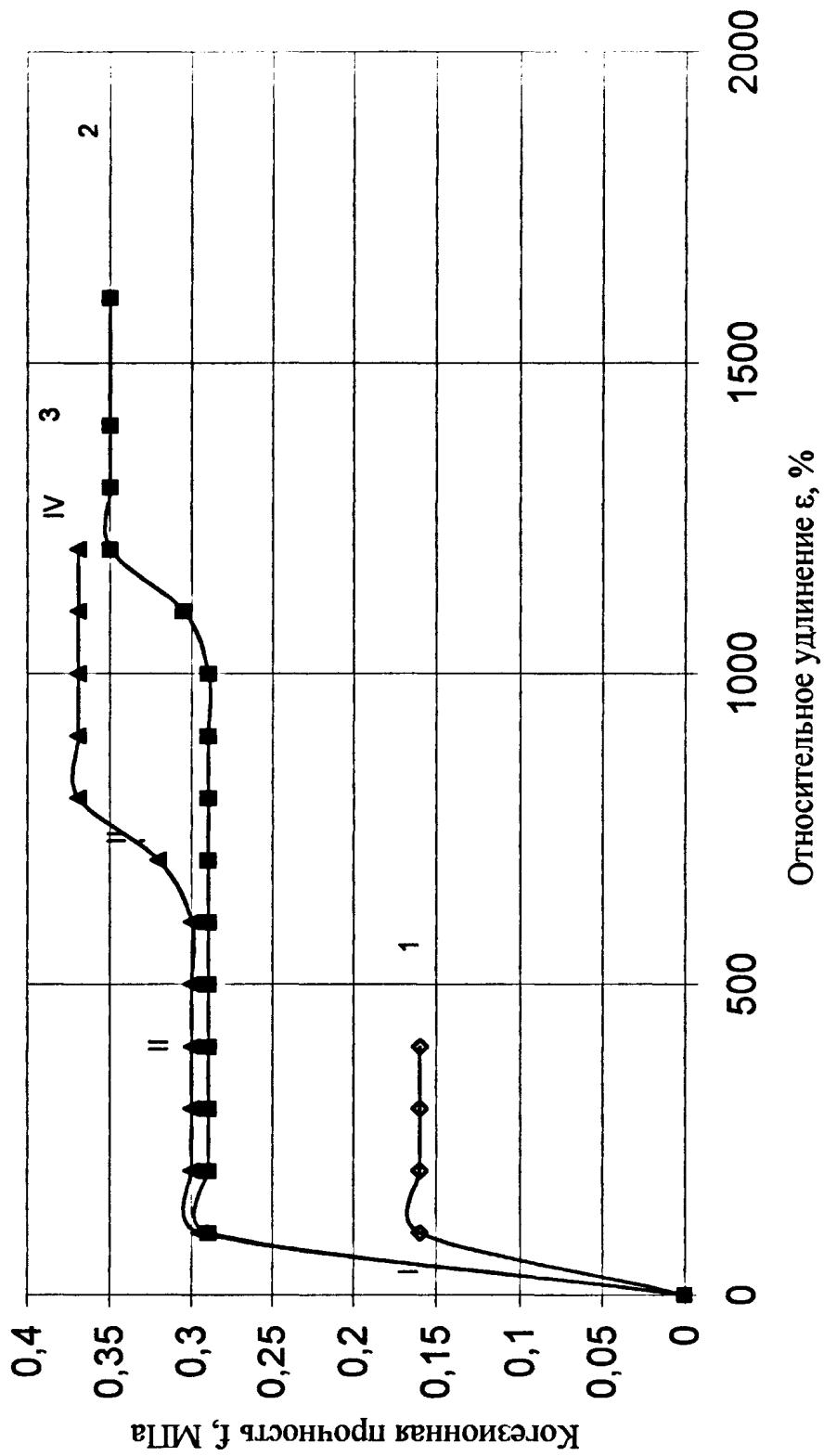


Рис. 3.5. Влияние температуры модификации при оптимальном содержании компонентов за 48 ч на вид кривой «напряжение (f) – деформация (ε)» пленок: 1 - ИО ЭЛБ; 2 и 3 – ЭЛБ-Э при $t = 20$ и 30°C соответственно

3.2. Устойчивость пленок модифицированных полимеров к ускоренному термоокислительному старению

Ускоренное старение образцов проводилось при 100 °С в течение 72 ч. Не зависимо от природы полимера, оно сопровождалось ростом прочности (f_p) при разрыве и многократным снижением эластичности (ε_p) по сравнению с несостаренными образцами, но механизм старения ИО и модифицированных отличался.

3.2.1. Устойчивость пленок СКД-Э к ускоренному термоокислительному старению

Ускоренное термоокислительное старение образцов СКД-Э, модифицированных при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы СКД-1С:H₂O₂:H₂CO равной 100:2,5:1,1 мас. ч. сопровождалось ростом прочности (f_p) и многократным снижением эластичности (ε_p) по сравнению с несостаренными образцами (см. табл. 3.8, 3.9, рис. 3.6, 3.7). Для ИО f_p увеличилась с 0,2 до 0,4 МПа ($K_f=2$), а ε_p снизилось с 625 до 40 % ($K_e=0,1$) в результате увеличения $1/Q_t$ в 2 раза с $7 \cdot 10^{-4}$ до $14 \cdot 10^{-4}$ при незначительном изменении золя. Не зависимо от условий модификации СКД-Э наблюдалось повышение f_p с 0,3 до 0,5 МПа ($K_f=1,6$) и снижение ε_p с 680-833 до 15-20 % ($K_e=0,02-0,03$) за счет структурирования, сопровождающегося увеличением $1/Q_t$ в 3-4 раза с $5-6 \cdot 10^{-4}$ до $15-26 \cdot 10^{-4}$, при одновременным уменьшении содержания золя в 2 - 3 раза с 28 - 37 до 11 - 13 % мас. вследствие присоединения растворимой части полимера вулканизационной сеткой [136].

Ускоренное термоокислительное старение образцов СКД-Э, модифицированных при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы, полученных после длительного хранения в течение 720 ч, привело к увеличению f_p до 1,3 - 2,1 МПа при полной потере эластических свойств, которое по сравнению с ИО сопровождалось ростом Ац.

с 6 до 18-22 % мас., $1/Q_t$ с $14 \cdot 10^{-4}$ до $20-42 \cdot 10^{-4}$ при снижении золя с 14 до 1 % мас. (см. табл. 3.10, 3.11).

Следовательно, СКД-Э по сравнению с ИО характеризовался ускоренным охрупчиванием пленок в процессе ускоренного термоокислительного старения при котором процессы структурирования преобладают над процессами деструкции.

3.2.2. Устойчивость пленок ЭПБ-Э к ускоренному термоокислительному старению

В ходе ускоренного старения ИО ЭПБ произошло снижение золя с 17 до 6 % мас. при одновременном росте $1/Q_t$ с $6 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 3.16, 3.17). Это привело к увеличению f_p с 0,2 до 0,5 МПа ($K_f = 2,5$) и снижению ε_p с 375 до 60 % ($K_\varepsilon = 0,2$). Подтверждено, что при ускоренном термоокислительном старении в эмульсионном полибутадиене имеет место преобладание процессов структурирования над деструкцией [139].

Ускоренное старение пленок полимера латекса ЭПБ-Э, модифицированного в течение 48 ч при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы ЭПБ: H_2O_2 : K_2MoO_4 равном 100:5:0,025 по изменению ФМП проходило аналогично ИО с увеличением f_p с 0,4 до и 0,5-0,6 МПа ($K_f = 2,5-3,0$) и снижением ε_p с 1200-1600 до 100-115 % ($K_\varepsilon = 0,1$). В отличие от ИО, многократно нарастал золь с 18-27 до 45-71 % мас. при незначительном увеличении $1/Q_t$ с $4-5 \cdot 10^{-4}$ до $8-9 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, при ускоренном термоокислительном старении модифицированного эластомера ЭПБ-Э процессы структурирования сопровождаются и процессами деструкции, что связано с увеличением содержания в каучуке примесей металлов переменной валентности.

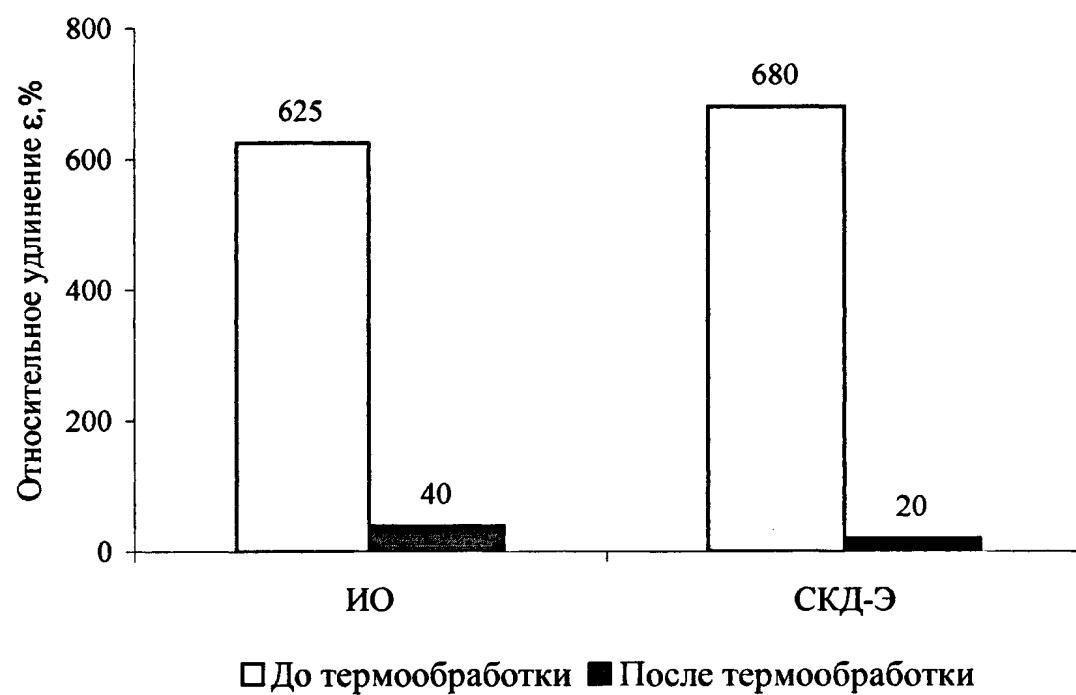
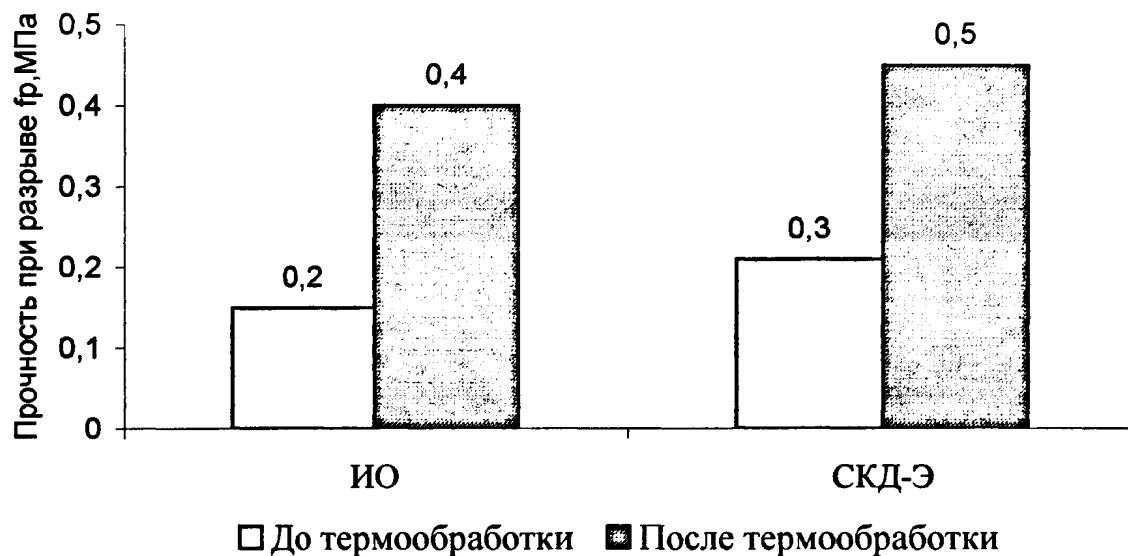
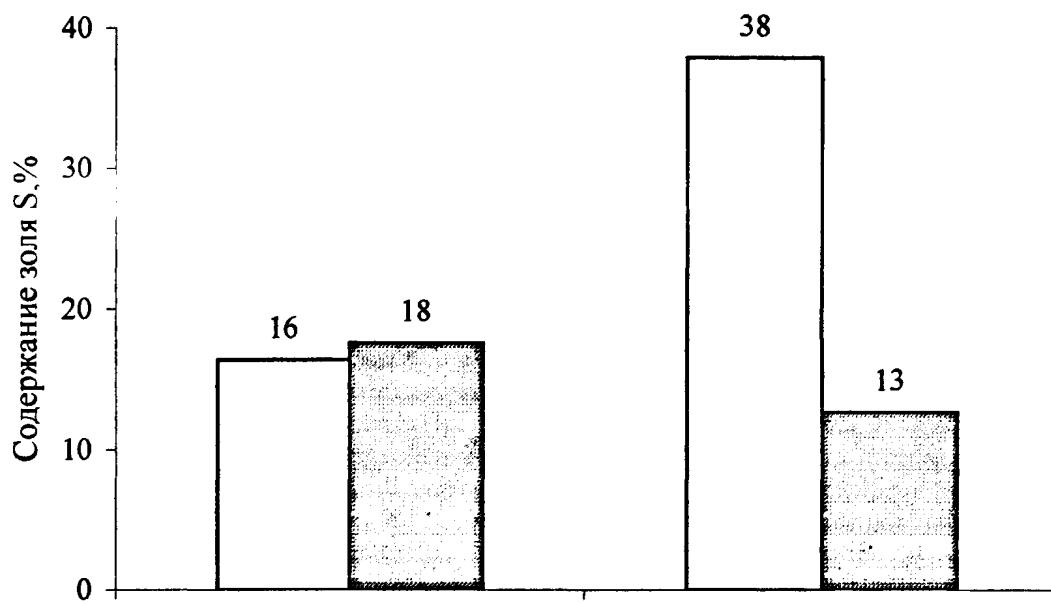
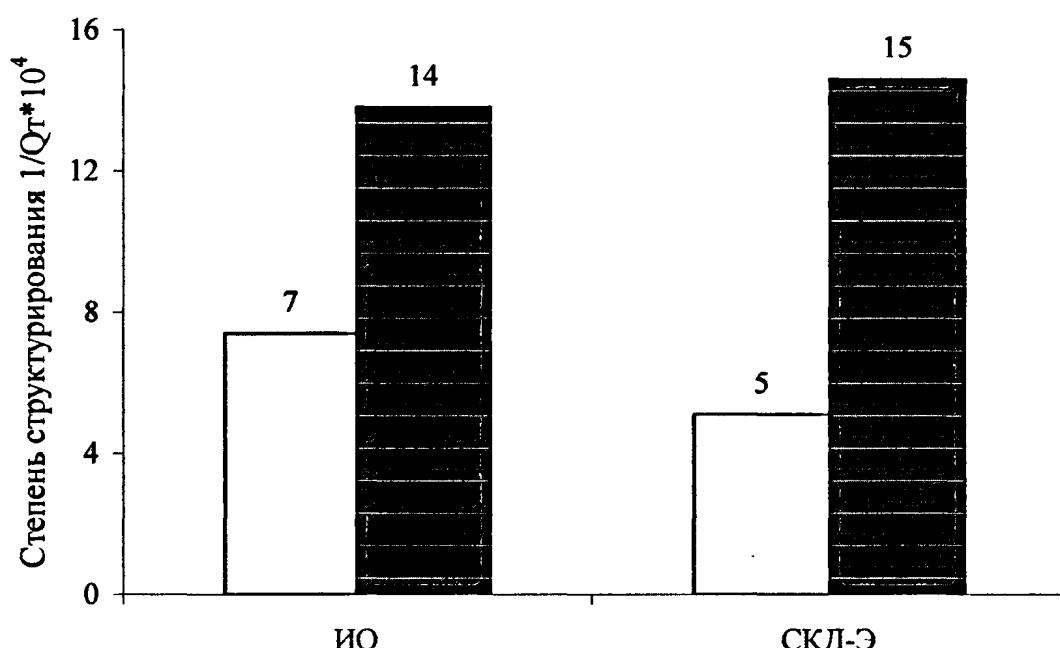


Рис. 3.6. Влияние ускоренного термоокислительного старения на ФМП модифицированного при оптимальных условиях полимера латекса СКД-1С



□ До термообработки ■ После термообработки



□ До термообработки ■ После термообработки

Рис. 3.7. Влияние ускоренного термоокислительного старения на молекулярные параметры модифицированного при оптимальных условиях полимера латекса СКД-1С

Таблица 3.16

Влияние ускоренного старения (до/после) на ФМП пленок модифицированного в течение 48 ч полимера латекса ЭПБ

Соотношение компонентов, мас. ч. ЭПБ:H ₂ O ₂ :K ₂ MoO ₄	t, °C	Aц, % мас.	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _T 10 ⁴
100 : 0 : 0	20	2 / 10	42/20	17/6	6/10
100:5:0,05	20	2 / 9	40/18	17/44	5/7
100:2,5:0,05	20	1 / 8	32/17	20/45	5/7
100:5:0,025	20	3 / 9	35/18	18/45	5/8
100:2,5:0,025	20	3 / 9	36/18	17/44	5/8
100:5:0,05	30	2 / 9	35/18	28/49	4/9
100:2,5:0,05	30	1 / 8	32/18	13/51	4/9
100:5:0,025	30	2 / 9	32/18	21/71	4/9
100:2,5:0,025	30	3 / 9	30/17	13/51	5/9

3.2.3. Устойчивость пленок ВХБК-Эк к ускоренному термоокислительному старению

Ускоренное термоокислительное старение пленок полимера ВХБК-Эк, полученного в кислой среде, сопровождалось на молекулярном уровне как деструкцией макромолекул, так и его структурированием (см. табл.3.18, рис. 3.8). По сравнению с ИО золь увеличился с 3 до 7-17 % мас., а 1/Q_T с 17·10⁴ до 18-31·10⁴ , достигая при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O:KOH равном 100:5:0:2,2:0 величину золя 13-17 % мас., а 1/Q_T 18-21·10⁴. Причем, преобладала деструкция с потерей части полярных групп, поскольку Q_a снизилось с 86 до 65-68 % мас. [131].

Таблица 3.17

Влияние ускоренного старения (до/после) на ФМП пленок модифицированного в течение 48 ч полимера латекса ЭПБ

Соотношение компонентов, мас. ч. ЭПБ:H ₂ O ₂ :K ₂ MoO ₄	t, °C	f _p , МПа	ε _p , %	Коэффициенты сохранения	
				K _f	K _ε
100 : 0 : 0	20	0,2 / 0,5	375 / 60	2,5	0,16
100:5:0,05	20	0,4 / 0,5	1600 / 100	1,3	0,06
100:2,5:0,05	20	0,4 / 0,5	1600 / 125	1,3	0,08
100:5:0,025	20	0,4 / 0,6	1600 / 115	1,5	0,01
100:2,5:0,025	20	0,4 / 0,5	1600 / 90	1,3	0,07
100:5:0,05	30	0,6 / 0,4	1017 / 125	0,7	0,12
100:2,5:0,05	30	0,4 / 0,5	1300 / 200	1,3	0,15
100:5:0,025	30	0,4 / 0,5	1200 / 100	1,3	0,08
100:2,5:0,025	30	0,6 / 0,5	1177 / 80	0,8	0,07

Наименьшему старению подвержены образцы ВХБК-Эк, полученные при оптимальном соотношении эпоксидирующей системы за 264 ч. Величина f_p составила 1,1 МПа, а ε_p 550 % при незначительном росте как 1/Q_r с 17·10⁻⁴ до 18·10⁻⁴, так и золя с 3 до 13 % мас.

По результатам регрессионного и статистического анализа ФМП пленок полимера отлитого из латекса ВХБК-50, модифицированного в кислой среде при температуре 20 °C за время 864 ч получены уравнения регрессии (см. приложение 5 табл. 4-6):

$$f_{pk} = 1,53 + 0,38x_1 + 0,23x_2 + 0,48x_1x_2$$

$$\epsilon_p = 430 + 14,53x_2 + 24,82x_1x_2$$

Увеличение x₁ и x₂ приводит к росту как f_p, так и ε_p.

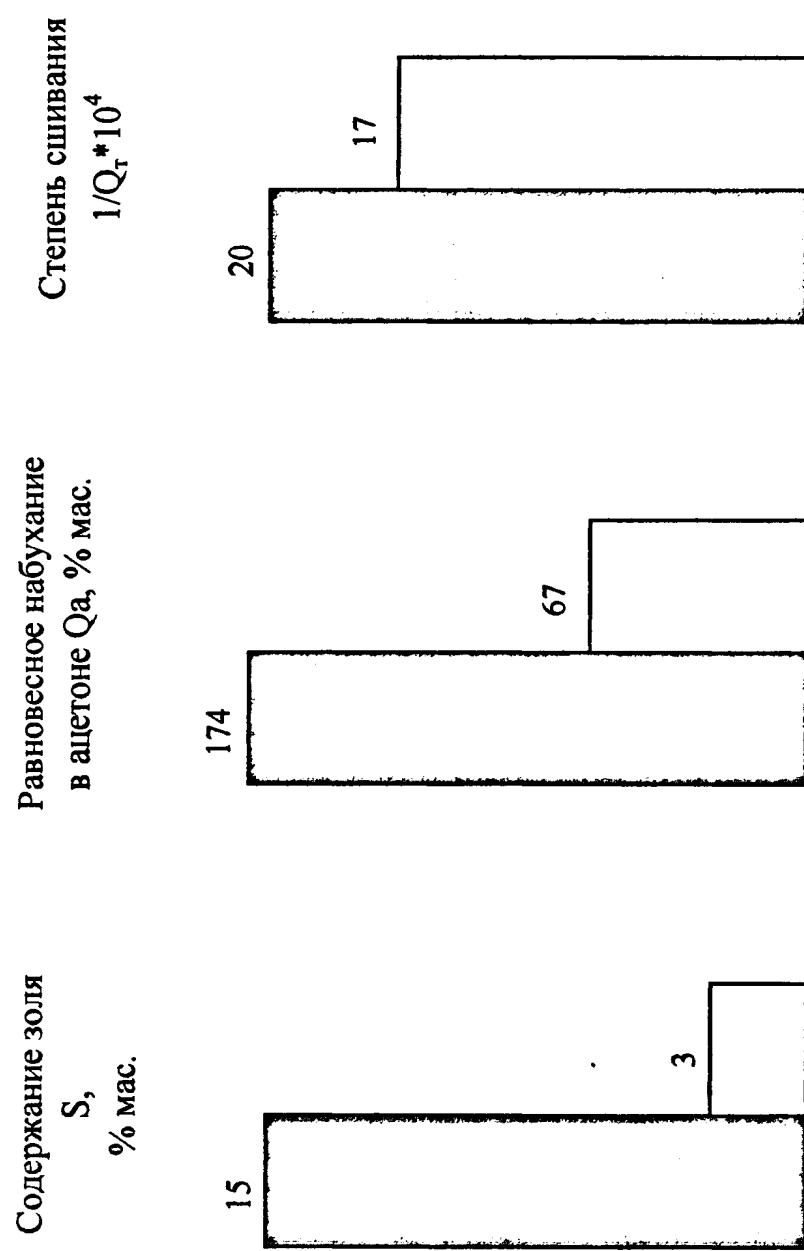
Таблица 3.18

Влияние ускоренного старения на ФМП и молекулярные параметры пленок модифицированного в кислой среде полимера латекса ВХБК-50

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК50:H ₂ O ₂ :CH ₂ O:КОН	Время, ч	f _p , МПа	ε, %	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _r *10 ⁴
100 : 0 : 0 : 0	-	Растрескался	86	3	17	
100:5,0:2,2:0	96	1,5	515	65	17	20
100:5,0:2,2:0	264	1,1	550	69	13	18
100:5,0:2,2:0	864	1,4	470	68	15	21
100:5,0:2,2:1,3	96	-	-	55	16	21
100:5,0:2,2:1,3	864	0,9	385	54	14	19
100:10,0:4,4:0	264	2,5	640	46	9	27
100:10,0:4,4:0	864	1,2	270	52	8	31
100:10,0:4,4:1,3	96	1,1	330	47	11	28
100:10,0:4,4:1,3	264	1,9	595	41	11	24
100:10,0:4,4:1,3	864	2,6	595	44	7	29

Следовательно, ускоренное термоокислительное старение пленок, модифицированного в кислой среде эластомера ВХБК-Эк, привело к деструкции полимера и незначительному структурированию с потерей части полярных групп. В отличие от полимеров с большей непредельностью (СКД-Э и ЭПБ-Э), для пленок модифицированного ВХБК-Э свойственна большая устойчивость к ускоренному термоокислительному старению.

Таким образом, подтверждено, что ускоренное термоокислительное старение модифицированных эпоксидирующими системами полимеров приводит к повышению f_p при снижении ε_p за счет сшивания их макромолекул с разной скоростью, определяемой природой полимера.



ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O·КОН = 100:5:0:2:2:0 (до термообработки)
 ВХБК-50:H₂O₂:CH₂O·КОН = 100:5:0:2:2:0 (после термообработки)
 Рис. 3.8. Влияние ускоренного термоокислительного старения на молекулярные параметры модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы латекса ВХБК-50 в кислой среде в течение 864 ч

3.3. Композиции на основе полимера модифицированного на стадии латекса

Как правило, при изготовлении составов на водной основе используются композиции латексов с загустителями или смолами. Изучались показатели композиций, полученных на основе полимера, модифицированного на стадии латекса и заправленных: бутадиенстирольным метилметакрилатным латексным загустителем (БСМК, ТУ 38.40337-90, производства Воронежского филиала ГУП НИИСК), наволачной карбамидоформальдегидной (КФС) и алкилфенолоаминной (АФАС) смолами.

3.3.1. Композиции на основе полимера ВХБК-50, модифицированного в щелочной среде на стадии латекса

По сравнению с исходной, для композиции, полученной на основе ВХБК-Эщ, модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы ВХБК-50: $H_2O_2:Na_2B_4O_7:KOH$ равном 100:13,1:1,3:0,9, загущенного БСМК, показано многократное увеличение f_{300} с 1,8 до 6,5 МПа при сохранении когезионной прочности (см. табл. 3.19, рис. 3.9). Увеличение коэффициента C_2 уточненного уравнения Муни-Ривлина с 0,3 до 1 МПа связано с ростом вклада физических связей. Величина $1/Q_t$ ($22 \cdot 10^{-4}$) превысила в 1,8 раза значение для исходной композиции ($13 \cdot 10^{-4}$), что объясняется ростом взаимодействия модифицированного полимера с молекулами БСМК при 20 °C (см. табл. 3.20). Этот факт подтверждается снижением ε_p с 750 до 530 % [141].

Для модифицированной композиции, по сравнению с исходной, выявлены более высокие адгезионные показатели. Наибольшая прочность связи со сталью составила 0,4 против 0,2 МПа и прочность расслаивания капроновой ткани (ГОСТ 24221-80) 0,5 против 0,3 кН/м.

Таблица 3.19

ФМП пленок композиций латекса ВХБК-Эщ, модифицированного в течение 552 ч, с синтетическим загустителем БСМК

Соотношение компонентов, мас. ч.	Прочность связи, МПа	f_{300} , МПа	ϵ , %	f_p , МПа	Коэф. уточненного ур-ния Муни-Ривлина, МПа		
					C_1	C_2	C_3
ВХБК-50:Н ₂ O ₂ :Na ₂ B ₄ O ₇ :КОН:БСМК							
100: 0 : 0 : 17,5	0,2	0,3	1,8	750	10,8	0,3	0,3
100: 6,6: 0,7: 0,9: 17,5	0,1	0,2	5,2	470	7,3	0,4	0,6
100: 6,6: 0,7: 1,8: 17,5	0,1	0,2	3,0	730	6,6	0,1	0,7
100: 13,1: 1,3: 0,9: 17,5	0,3	0,4	6,5	530	10,5	0,4	1,0
100: 13,1: 1,3: 1,8: 17,5	0,4	0,5	5,3	570	9,2	0,3	1,0

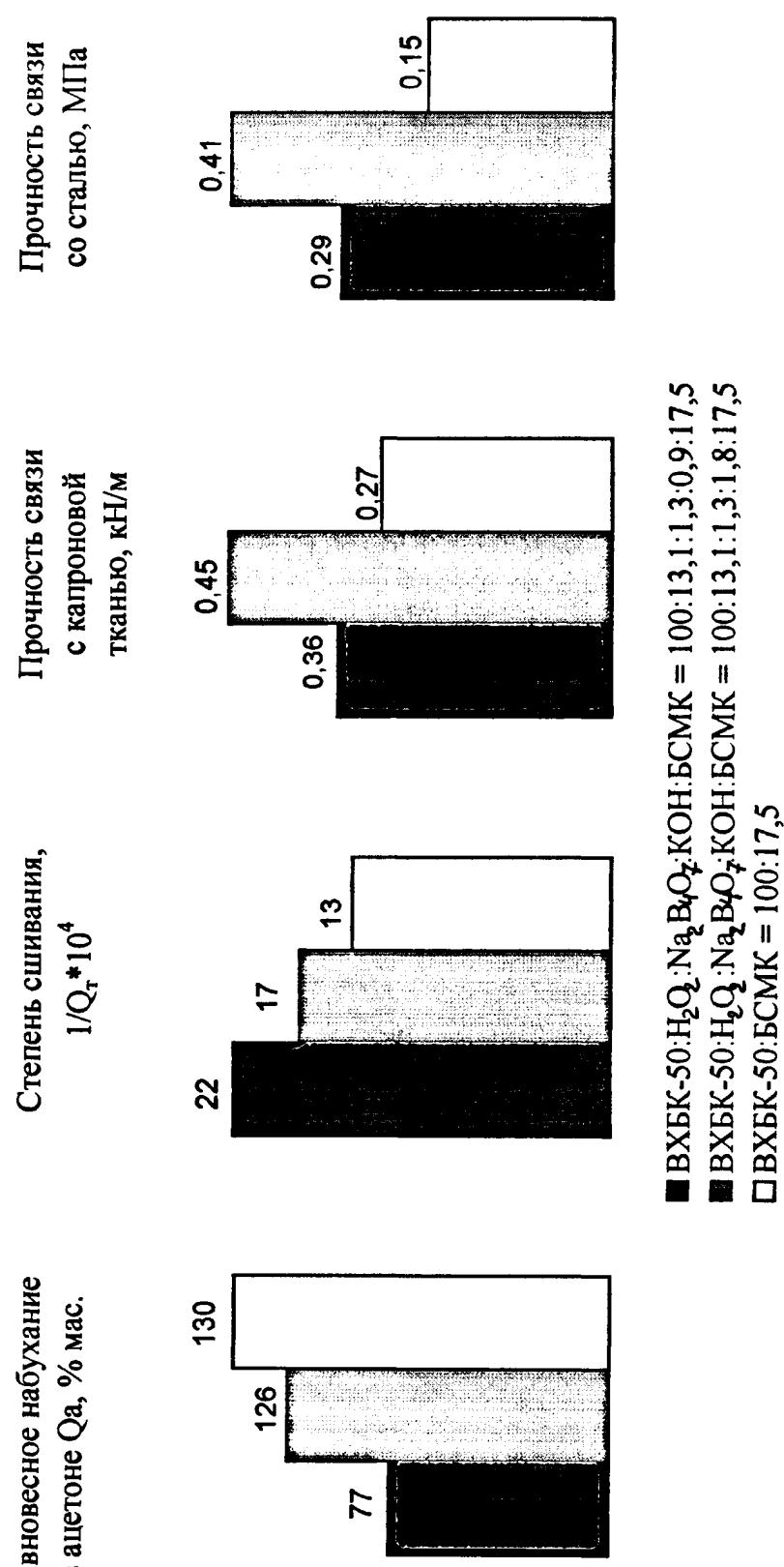


Рис. 3.9. Влияние модификации на молекулярные параметры и прочность связи с капроновой тканью и сталью композиций латекса BXBK-Эщ с синтетическим

Таким образом, загущение БСМК латекса ВХБК-Эщ обеспечило увеличение адгезии к стали в 2 раза и капроновой ткани в 1,5 раза при незначительной потере эластичности пленок за счет физических взаимодействий.

Таблица 3.20

Молекулярные параметры пленок композиций латекса ВХБК-Эщ, модифицированного в течение 552 ч, с синтетическим загустителем БСМК

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК-50:H ₂ O ₂ :Na ₂ B ₄ O ₇ :КОН:БСМК	A _ц , % мас.	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _T *10 ⁴
100 : 0 : 0 : 0 : 17,5	1	130	7	13
100:6,6:0,7:0,9:17,5	5	108	11	24
100:6,6:0,7:1,8:17,5	5	101	11	27
100:13,1:1,3:0,9:17,5	5	126	7	22
100:13,1:1,3:1,8:17,5	3	77	11	17

Следующая композиция изготавливалась загущением ВХБК-Эщ КФС в присутствии щавелевой кислоты (см. табл. 3.21).

По сравнению с исходной, для модифицированной при оптимальных соотношениях компонентов эпоксидирующей системы композиции выявлено аномально высокое ϵ_p более 1600 против 1490 %. Незначительный прирост модуля M_{300} до 1 против 0,72 МПа и когезионной f_p до 1,7 против 1,3 МПа объясняется малой непредельностью латекса ВХБК-50.

Коэффициент C_2 в уточненном уравнении Муни-Ривлина модифицированной композиции превысил в 1-4,5 раза значение исходной композиции (см. табл 3.21).

Вид кривой « $f - \epsilon$ » объяснил данный факт (см. рис. 3.10). Исследуемая полимерно смоляная композиция характеризовалась повышенной f_{pk} и наличием двух участков упругого характера на кривой 2, которые

образовались вследствие последовательного ориентирования макромолекул эластичной матрицы и отверженной смолы.

Таблица 3.21

ФМП пленок композиций латекса ВХБК-Эц, модифицированного в течение 552 ч, с КФС

Соотношение компонентов, мас. ч. ВХБК50:H ₂ O ₂ :Na ₂ B ₄ O ₇ :КОН:КФЖ	f_{300} , МПа	f_p , МПа	ϵ , %	Коэф. уточненного ур- ния Муни- Ривлина, МПа		
				C_1	C_2	C_3
100: 0 : 0 : 0 : 17,5	0,72	1,3	1490	0,1	0,4	4,7
100: 6,6: 0,7: 0,9: 17,5	0,61	1,04	>1600	0,1	0,4	6,7
100: 6,6: 0,7: 1,8: 17,5	1,4	1,35	910	0,1	0,9	6,4
100: 13,1: 1,3: 0,9: 17,5	1	1,7	>1600	0,1	0,6	9,2
100: 13,1: 1,3: 1,8: 17,5	1,72	2,2	370	0,2	1,8	6,5

3.2. Композиции на основе полимера СКД-1С, модифицированного на стадии латекса

Самопроизвольно отверждающаяся композиция на основе СКД-Э (рН 3) и смолы КФС при 20 °С по сравнению с исходной приводит к повышению когезионной f_p пленок в 1,7- 2 раза с 0,6 до 1-1,1 МПа и ϵ_p в 13-15 раз с 10 до 130-150 % (см. табл. 3.22, рис. 3.11) [136, 142].

Увеличение когезионной f_p композиции на основе полимера СКД-Э при меньшем падении эластичности по сравнению с не наполненным полимером КФС, объясняется взаимодействием функциональных групп молекул смолы с макромолекулами СКД-Э. Последнее подтверждается снижением золя с 37 до 29-30 % мас, повышением $1/Q_t$ с 10^{-4} до $12-14 \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 3.8, 3.23, рис. 3.12), то есть наблюдается проявление холодной смоляной вулканизации.

Таблица 3.22

Влияние ускоренного старения (до/ после) на ФМП пленок композиций на основе модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы полимера латекса СКД-1С наполненного КФС

Условия модификации		f_p , МПа	ε_p , %	Коэффициенты сохранения	
t , °C	время, ч			K_f	K_ε
20	0	0,6 / 2,3	10 / 0	3,8	0
20	24	0,7 / 1,3	70 / 315	1,8	4,5
30	24	0,9 / 2,5	113 / 340	2,7	3,2
20	48	1,0 / 2,4	150 / 280	2,4	1,9
30	48	1,1 / 1,6	130 / 170	1,4	1,3

Для состаренных модифицированных композиций выявлено частичное восстановление эластических свойств (см. табл. 3.22). Величина ε_p по сравнению с несостаренными образцами возросла со 130-150 до 170-280 % при увеличении f_p с 1-1,1 до 1,6-2,4 МПа. Следовательно, в процессе ускоренного старения проходил дополнительный распад смоляной сетки и дальнейшее химическое взаимодействие продуктов распада смолы с функциональными группами макромолекул модифицированного полимера.

Произошла полная смоляная вулканизация с преобразованием структуры «сетка в сетке» в моносетку. Это подтверждается как увеличением $1/Q_t$ с $12 \cdot 10^{-4}$ до $14-19 \cdot 10^{-4}$, так и снижением содержания золя с 29-30 до 10-21 % мас.

Для модифицированной при оптимальных условиях композиции, по сравнению с исходной, выявлены более высокие адгезионные показатели. Наибольшая прочность связи со сталью составила 9,8 против 7,2 МПа и прочность расслаивания стеклоткани (ГОСТ 22510-77) 33 против 29 кН/м [138].

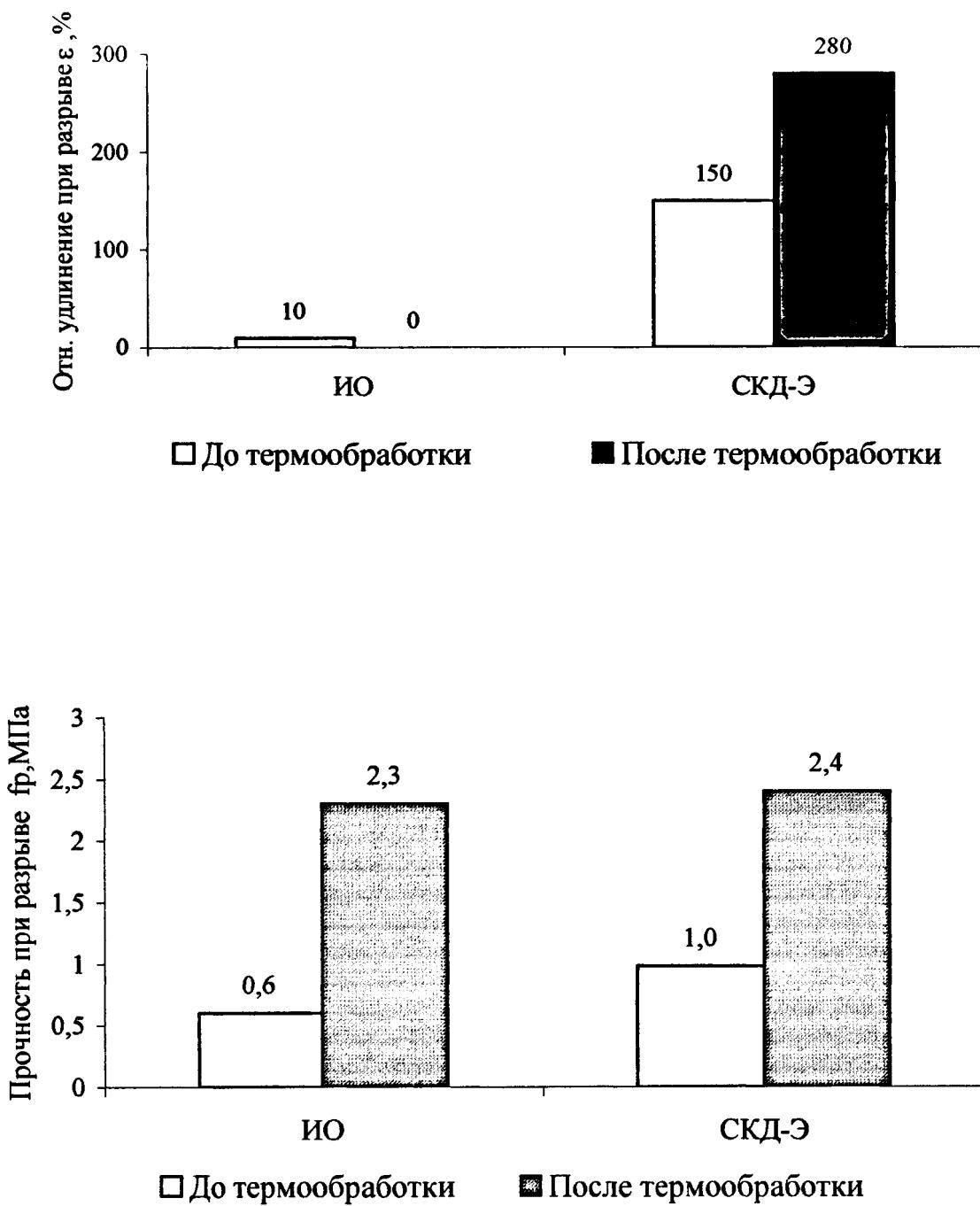


Рис. 3.10. Влияние ускоренного термоокислительного старения на ФМП пленок композиций на основе модифицированного при оптимальных условиях полимера латекса СКД-1С наполненного КФС

Степень набухания
в ацетоне Q_a , % мас.

Содержание золя S,
% мас.

Степень сшивания
 $1/Qt \cdot 10^4$

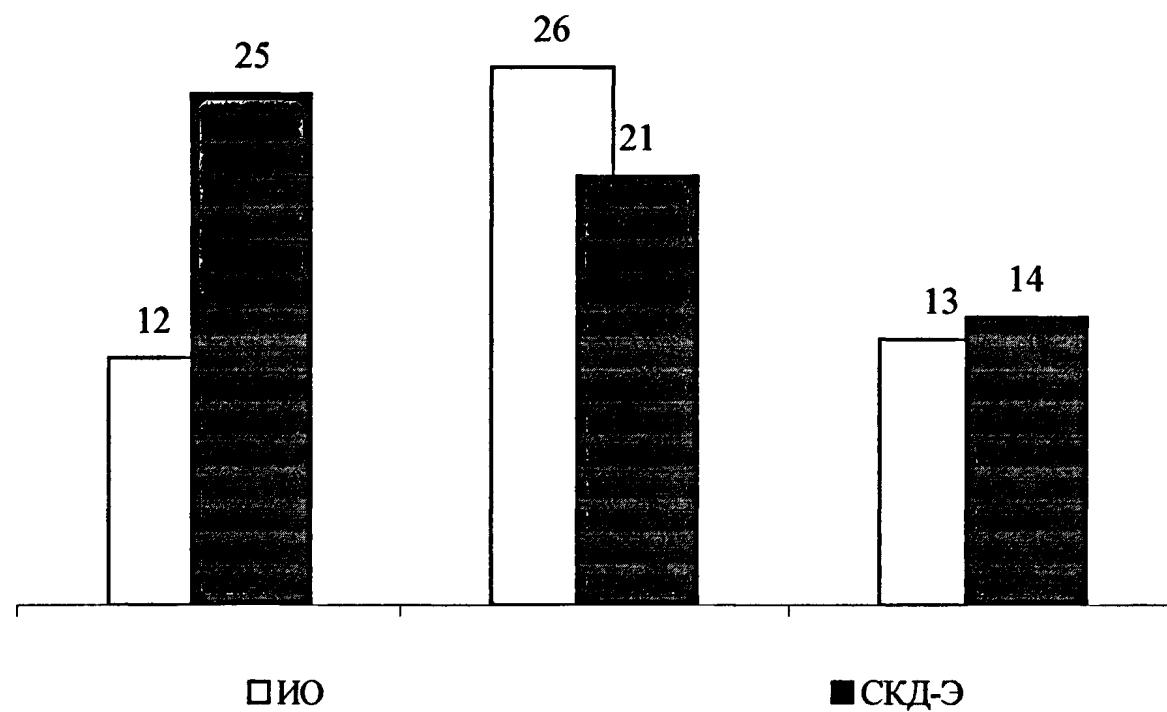


Рис. 3.11. Влияние ускоренного термоокислительного старения на молекулярные параметры пленок композиций на основе модифицированного при оптимальных условиях полимера латекса СКД-1С наполненного КФС

Таблица 3.23

Влияние ускоренного старения (до/после) на молекулярные параметры пленок композиций на основе модифицированного при оптимальном соотношении компонентов эпоксидирующей системы полимера латекса СКД-1С наполненного КФС

Условия эпоксидирования		Ац, % мас.	Q _a , % мас	S, % мас.	1/Q _r · 10 ⁴
t, °C	время, ч				
20	0	1 / 2	12 / 31	26 / 37	13 / 10
20	24	2 / 4	25 / 28	17 / 30	11 / 10
30	24	1 / 4	16 / 33	18 / 24	15 / 12
20	48	2 / 3	25 / 34	21 / 29	14 / 12
30	48	9 / 7	26 / 38	10 / 30	19 / 14

Таким образом, наполнение КФС полимера СКД-Э на стадии латекса привело к еще большему увеличению когезионной прочности по сравнению с наполненным не модифицированным полимером, что объясняется более совершенной структурой сначала «сетка в сетке» с самопроизвольным подшиванием макромолекул СКД-Э при 20 °C, а затем «моносетки» при горячей вулканизации. Следовательно, модифицирование полимера латекса СКД-1С позволяет реализовать смоляную вулканизацию карбомидоформальдегидной смолой.

Добавка СКД-1С, модифицированного эпоксидирующей системой при оптимальных условиях, улучшала свойства цементного раствора (на 10 кг цемента марки 500 добавляют 0,5 дм³ модифицированного латекса с массовой долей 45,5 %). Предложенный состав применялся при штукатурке поверхностей, клейке керамической плитки, кладке кирпича с целью увеличения времени использования цементного состава и увеличения прочности склеивания поверхностей. Модифицированный цементный раствор

стал более эластичным, скорость высыхания уменьшилась, а прочность увеличилась, что подтверждено актом внедрения (см. приложение 6).

Модифицированный СКД-1С использовался при изготовлении клеевой композиции, которая по свойствам клеевого шва не уступала 100 % ПВА дисперсии. Вязкость композиции, прочность клеевого шва были на уровне требований ТУ (см. приложение 6).

Таким образом, композиции на основе СКД-Э и ВХБК-Э рекомендуются для склеивания бумаги, картона, натуральной и синтетической кожи, стали, синтетических волокон, в качестве замены ПВА в композициях в мебельной промышленности для приклеивания текстолита к ДСП, в качестве основы водоэмульсионных красок, при изготовлении макетных изделий.

3.3.3. Композиции на основе полимера ЭПБ, модифицированного на стадии латекса

Выделение из каучукового латекса полимера ЭПБ М-15 и ЭПБ-Э М-15, модифицированного в оптимальных условиях, проводили по стандартной методике. Перед выделением латекс заправлялся маслом ПН-6 в присутствии АФАС. Выделенный каучук высушивался и подвергался механохимической обработке вальцеванием. Вальцевание проводили при температуре 60 °С в течение 30 мин.

Совмещение с АФАС модифицированного полимера, по сравнению с исходным, привело к снижению золя с 33 до 12 % мас. и увеличению $1/Q_t$ с $9 \cdot 10^{-4}$ до $14 \cdot 10^{-4}$, что объясняется взаимодействием смолы с функциональными группами модифицированного полимера (см. табл. 3.24). Механохимическая обработка вальцеванием ИО привела к деструкции его молекул. Разрушение связей между смолой и полимером привело к увеличению золя с 33 до 80 % мас. и снижению $1/Q_t$ с $9 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$. Модифицированная композиция более устойчива к механохимической обработке вальцеванием. Величина золя увеличилась с 12 до 19 % мас., а $1/Q_t$ не изменилась.

Таблица 3.24

Влияние ускоренного старения (до/после) на молекулярные параметры и ФМП пленок композиций на основе модифицированного полимера латекса ЭПБ-Э М-15 наполненного АФАС

Оптимальные соотношения, мас. ч.	f_p , МПа	ε_p , %	K_f / K_e	Q_a , % мас	S, % мас.	$1/Q_t \cdot 10^4$
ИО:АФАС ЭПБ М-15 100:0,02	0,3 / 0,4	550 / 100	1,3 / 0,2	(50)* 37 / 39	(33)* 80 / 29	(9)* 2 / 24
ЭПБ-Э М-15:АФАС 100:0,02	1,1 / 1,3	460 / 80	1,2 / 0,2	(36)* 78 / 44	(12)* 19 / 7	(14)* 13 / 10

* - до механохимической обработки вальцеванием

По сравнению с исходной модифицированная композиция привела к увеличению когезионной f_p с 0,3 до 1,1 МПа при незначительном снижении ε_p с 550 до 460 %.

Ускоренное термоокислительное старение композиций (100 °C, 72 ч) привело к росту f_p и к снижению ε_p . Старение исходной композиции сопровождалось увеличением $1/Q_t$ с $2 \cdot 10^{-4}$ до $24 \cdot 10^{-4}$ и уменьшением золя с 80 до 29 % мас. за счет преобладания процессов сшивания. Модифицированная композиция более устойчива к старению поскольку величина золя снизилась с 19 до 7 % мас. при незначительном уменьшении $1/Q_t$ с $13 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$.

Свойства массивных пленок композиций полимера ЭПБМ-15 до и после модификации различаются (см. табл. 3.25). Вязкость по Муни повысилась с 42 до 48, а температура стеклования с -75 до -65 °C, эластичность по отскоку снизилась с 60 до 42.

Таблица 3.25

Влияние модификации на свойства композиций полимера ЭПБМ-15
после механохимической обработки

Соотношение компонентов 100:0,02 мас. ч.	Вязкость по Муни	Температура стеклования, °C	Эластичность по отскоку, %
ЭПБ М-15:АФАС	42	-75	60
ЭПБ-Э М-15:АФАС	48	-65	42

ВЫВОДЫ

1. Разработаны пленкообразующие композиции на основе бутадиенсодержащих эластомеров, модифицированных на стадии латекса, обладающие высокой адгезией к стали, капрону, стеклоткани.
2. Показана возможность модификации эпоксидирующими системами непредельных эластомеров бутадиенсодержащих латексов в режиме «*in situ*». В результате изучения процесса модификации полимера на стадии латекса подобраны оптимальные условия модификации эпоксидирующими системами (соотношения компонентов, температура и время), обеспечивающие присоединение полярных групп в кислой, нейтральной и щелочной средах при слабом нагревании.
3. В результате комплексного анализа молекулярных параметров эластомера, модифицированного на стадии латекса, и физико-механических показателей его пленок установлена взаимосвязь «состав-свойство». Кинетика изменения pH реакционной среды в сочетании с молекулярными параметрами позволяет прогнозировать степень модификации и изменение физико-механических показателей.
4. Доказано увеличение прочности и эластических свойств пленок модифицированных полимеров латексов опытного ВХБК-50 и, в особенности, товарного СКД-1С, каучукового ЭПБ при незначительном повышении их полярности, уменьшении содержания геля и сохранении степени сшивки макромолекул. Обнаружено аномально высокое относительное удлинение у пленок модифицированного полимера ЭПБ.
5. Выявлено наличие двух периодов ориентации модифицированного полимера латекса ЭПБ на кривой «напряжение-деформация», характерное для полимеров, наполненных смолой на стадии латекса.
6. Показано проявление отверждения смолой: модифицированного полимера СКД-1С - карбамидоформальдегидной смолой и модифицированного ЭПБ -

алкилфенолоаминной смолой, сопровождающееся переходом структуры «сетка в сетке» в моносетку в процессе ускоренного термоокислительного старения или механохимической обработки.

7. Доказана большая устойчивость пленок модифицированных эластомеров и их композиций к ускоренному термоокислительному старению. Подтверждено, что ускоренное термоокислительное старение модифицированных полимеров приводит к повышению прочности при снижении эластичности за счет спшивания их макромолекул со скоростью, определяемой природой полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии.-М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981.- 384 с.
3. Энциклопедия полимеров // Под ред. Коргин В.А. - М.: Советская энциклопедия, 1974.- Т. 2.- С. 259 – 275.
4. Elastomers Eastern promise // Chem. And Ind. – 1996. – N 15.- 574 с.
5. Плате Н.А., Литманович А.Д., Нос О.В. Макромолекулярные реакции.- М.: Химия, 1977.- С. 14.
6. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы. – С.-П.: Химия, 1983.-224 с.
7. Blackley D. C. High Polymer Latices. L. - N.Y., 1966.- 856 p.
8. Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров.- М.: Химия. 1993.- 304 с.
9. Елиманов Г.Г., Батыршин Н.Н., Харламиди Х.Э., Петухов А.А. Эпоксидирование октена-1 на модифицированном молибденовом катализаторе / Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 1997 – 7 с.- Деп. в ВНИТИ 16.04.97 N 1265-1397.
10. Morawetz H.// Polymer Prepr. - 1986. - V. 43.- N 27 (2).- P. 386-393.
11. Лебедев А.В., Фермор Н.А., Минц С.М. и др. Вулканизация синтетических латексов // Каучук и резина.- 1958.- N 5.- С.3.
12. Кузнецов В.Л., Казакевич Т.С., Чечик О.С. и др. - А.с.601290 (СССР).
13. Кузнецов В.Л., Казакевич Т.С., Чечик О.С. и др. - А.с. 194313 (СССР).
14. Миркина Р.И. :Автореф. дисс. Миркиной Р.И. канд. Тех.наук.- Л.: ВНИИСК им. академика С.В.Лебедева, 1980.- 20 с.
15. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорирование полимера. -М.: Химия, 1981.- 376 с.

16. Справочник химика // Под ред. Иванова С.П.- Т.1. 3-е изд., испр. Л.:Химия, 1971.- Т.1.- 1072 с.
17. Blookfield G.F., Farmer E.H., Schidrowitz P. // Bull. Rubb. Growers Ass.- 1934.-V. 16.- Р. 116.
18. Гонсовская Т.Б. Эпоксидирование надуксусной кислотой латексов непредельных полимеров // Каучук и резина.- 1971.- N 1.- С. 23.
19. Полуэктов П.Т. и др. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений и латексов.- М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1978. - С. 51-58.
20. Rowbi Maureen. New reaction uncouples epoxidation from acidity // Chem. And End/ News/ - 1997. - 75, 27.- С. Э6-Э7.
21. Кальверт К., Роддей Б., Потерилл-Тилней Р. Усиление латексов гидроксилированием// Междунар. конф. по каучуку и резине.- Киев, 1978.- Секция С.- С. 17.
22. Толмачев И.А., Верхоланцев В.В. Новые вододисперсионные краски. - Л.: Химия, 1979.- 200 с.
23. Охрименко И.С., Степин С.А., Толмачев И.А. и др. Лакокрасочные материалы и их применение // Межвузовский сб. трудов. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977.- N 2.- С. 12-14.
24. Охрименко И.С., Степин С.А., Толмачев И.А. и др. Лакокрасочные материалы и покрытия на основе дисперсий полимеров// Межвузовский сб. трудов. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976.- N 1.- С. 9-16.
25. Толмачев И.А., Данилова В.В., Охрименко И.С. Новые лакокрасочные материалы, не содержащие органических растворителей.- Л.: ЛДНТП, 1975.- С. 15-17.
26. Коган Л.М., Кроль В.А., Монастырская Н.Б. и др. Исследование реакции ароматических С-нитрозосоединений с цис-1,4-полиизопреном // Высокомол. соед.. 1976.- Т. 18 (A).- N 5.- С. 1071-1081.

27. Ангерт Л.Г. Стабилизация резин и каучуков общего назначения // Каучук и резина. – 1980.- N 4.- С. 46-49.
28. Holrschmidt H., Pampus G., Shon N. et al. // Makromolek. Chem. - 1967.- Bd. 101. 26. Baker C.S.L., Barnard D., Porter M.R.// Rub. Chem. Techn. -1970. - V. 43.- P. 501-521.
29. Holrschmidt H. Rubber Developments/ 1975. -V. 48.- P. 4.
30. Baker C.S.L. Vulcanization with urethane reagents. N.R. :Technical Bulletine.- 1976.
31. Корнилова О.К., Густова Л.П., Черная В.В. и др. Усиление латексных пленок смолами и латексами пластиков.- М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1971. - 31 с.
32. Gorgieva Milka P. Ethylene imine derivatives of synthetic polymers containing epoxy groups.//Chem. Commun..- 1995.- 28, 2.- С. 18-26.
33. Нейман Р.Э., Киселева О.Г. Труды лаборатории химии высокомолекулярных соединений.- Вып. 2.- Воронеж: изд-во ВГУ, 1963.- С. 153-156.
34. Фомченкова Л.Н., Ябко Я.М., Ивченко Г.С. и др.// Коллоидн. ж., 1972.- N 1.- С. 121.
35. Буракова Н.Н., Захаров Н.Д., Поляк М.А. //Изв.вузов. Химия и хим. технол..- 1975.- Т. 18.- N 5.- С. 808-810.
36. Process for preparing crosslinked water absorbent resins: Пат. 5478894 США, МКИ {6} C 08 F 8/42, C 08F 8/08/ Chiang William, McCrickard Joy L., Hoechst Celanese Corp. – N 89966; Заявл. 2.7.93 Опубл. 26.12.95: НКИ 525/Э69
37. Еркова Н.Л., Лазарев С.Я. Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений // Межвузовский сб. трудов.- Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.- С. 45-55.
38. Еркова Н.Л., Лазарев С.Я. - А.с.757562 (СССР).
39. Нобль Р.Дж. Латекс в технике.- С.-П. :Химия, 1962.- 869 с.

40. Гончарова Ю.С., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э. Исследование механизма взаимодействия аминокислот с каучуками, содержащими функциональные группы // Материалы 7-й Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности.". Тез. докл. Москва: НИИШП, 2000.- С. 98.
41. Таггер А.А. Физикохимия полимеров. -М.: Химия, 1978.- 544 с.
42. Chern C.S., Chen Y.C. Stability of the polymerization surfactant stabilized latex hfrticles during semibatch emulsion polyverization // Colloid and Polym. Sci.- 1997.-275, 2. – С. 124-130.
43. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. -М.: Химия, 1971.- 614 с.
44. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М.В.Неймана.- М.: Наука, 1964.- 331.
45. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. А.С.Кузминского. - М.: Химия, 1966.- 236 с.
46. Николаев А.Ф. Технология пластических масс.- Л.: Химия, 1977. -368 с.
47. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе.- Л.: Химия, 1966. - 770 с.
48. J.R.Whinfield. // Endeavour.- 1952.- N 11.- P. 29.
49. Prietzscguk A. //Koll. - 1958.- N 8.- 158 p.
50. Boieshan V., Levitscgi D. Fornation of latex-particles duing the continuons emulsion polymerization of vinyl-chloride // Actapolym. – 1991.- 42, N 11.- С. 551-553.
51. Макарук Л., Козлов П.В., Каргин В.А. //Высокомол. соед. - 1960.- N 2.- 931 с.
52. G.B. Schulz, . A. Horbach, //Makromol. Chem.-1959.- N 29. - 93 p.
53. Берлин А.А., Попова Г.Л., Исаева Е.Ф. / Воронеж. Гос. Ун.-т.- Воронеж, 1958.- 282 с.- Деп в АН СССР. 22.03.58. N 2. 123.
54. Wiles Q. T. //Ind. Eng. Chem. - 1949. N 41.- 1679 s.

55. Курдюкова И.Б., Казкодов И.Г. Пластификация поливинилхлорида оксидами // Журнал прикладной химии.- 1997.- 0,9. С. 1557-1560.
56. Harrington R., Giberson R. //Mod. Plast.- 1958.- N 3.- P. 36.
57. Акутин М.С., Котрелев И.Н. и др. Литье поликарбонатов под давлением //Пластические массы .- 1963.- N 6.- 26 с.
58. Goldblum K.B., Thomson R.J. //Gen. Elektr. Rev.- 1957.- N 6.- P. 14.
59. Dickey F.H. //Ind. Eng. Chem.- 1949.- N 41.- P. 73.
60. Технология пластических масс/ Под ред. В.В.Коршака.- Изд. 2-е.- М.: Химия, 1974.- 1032 с.
61. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров.- Изд. 3-е.- М.: Химия, 1971.- 615 с.
62. Козлов П.В., Макарчук Л., Фомин В.Н., Ольховский В.И. //Высокомол. Соед.-1960. - N 2. - с. 77.
63. Рязанова Л.З., Kochnev A.M., Husainov A.D., Nikolaeva T.V. Исследование возможностей модификации NA-бутадиенового каучука нестереорегулярного строения (СКБ) химически активными соединениями //Материалы девятого симпозиума: «Проблемы шин и резинокордных композитов. Надежность, стабильность - качество»: Тез. докл. – Москва: НИИШП, 1998.- Т. II. - С. 315-320.
64. Полуэктов П.Т., Гонсовская Т.Б. и др О влиянии воды на кинетику эпоксидирования надуксусной кислотой непредельных полимеров в латексе //Новые способы получения и применения высокомолекулярных трудов и латексов: Сб. трудов.- Выпуск II.- М.: ИНИИТЭНефтехим, 1978.- С 216.
65. Дургорян А.А., Аракелян Р.А., Есян Г.Е., Дургорян Н.А. Эпоксидирование полихлорида // Высокомолекулярные соединения. А-Б – 1998.- 40, 7.- С. 1231 –1232.
66. Васильев И.В. Эпоксидирование синтетического латекса // Каучук и резина. – 1971.- N 1.- с.23.

67. Яунзем Я.В. Эпоксидирование латексов в кислой среде // Материалы внутривузовской студ. науч. Конференции.- Воронеж, 1999. С. 89.
68. Горбаткина Ю.А., Иваново-Бужсова И.Г., Пучков П.В., Суляева З.П. Влияние окружающей жидкости на прочность границы раздела полимер-волокно. // Наун. конф. Ин-та хим. физ. им. ак. Н.Н. Семенова РАН, Москва, апр., 1996 – М., 1996.- С. – 25.
69. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий.- М.: Химия, 1982.- 256 с.
70. Зубов П.И., Сухарева Л.А., Шевердяева Г.А., Осипов Е.А. //Коллоид. Ж.- 1963.- Т.25.- С.438.
71. Зубов П.И., Земцов А.И., Сухарева Л.А. Морозова Н.И. //Коллоид. Ж.- 1976.- Т.38.- 686 с.
72. Трапезников А.А. Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений.- М.: ИФХ АН СССР, 1950. - Т.1. С.20.
73. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов.- Киев: Наукова думка, 1970. - 278 с.
74. Vanderzeenv Erik., Sagis Leonard M. S., Koer ger j.M. Direct obervation of swelling of non-cross latex partic lesby scanning angle reflectomttry // Macromolecules. – 1996 - 29, N 2-C.801-803.
75. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. - М.: Химия, 1971.- С.14.
76. Joanicot M., Wong K., Cabane B. Interdiffusion incellular latex films. // Macromolecules. – 1996 –29, 16,-с. 4976 – 4984.
77. Земцов А.И., Сухарева Л.А. Зубов П.И. Исследование влияния густоты пространственной сетки на свойства уретановых эластомеров. //Каучук и резина.- 1975.- N 4.- С. 14.
78. Method for producing epoxides: Пат. 5486627 США, МКИ {6} C07 D 301/26, C 07 D 303/04 / Quardeer Geor J., Swisher Curtis N., Trent David L.; The Doucgemical Co.- N 348639; Заявл 2.12.94; Опубл., 23.1.96; НКИ 549/521.

79. Калинина Л.Е., Авилов А.А., Сухарева Л.А. и др.// Изв. Вузов. Технол. Легкой пром. –1972. -Т. 6.- С. 75.
80. Yamamoto Toshio // Kbunshi High Polym., Jap. -1997. – 46, 10. – С/ 759-760.
81. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами.- М.: Химия, 1972. - 224 с.
82. Кузнецов А.П., Людвиг П., Монастырская М.С., Павлов С.А. Повышение термостойкости пленок, получаемых из карбоксилатных латексов //Каучук и резина.- 1959. - N 4.- С. 17.
83. Савенкова А.Н., Трофимович Д.П., Утянский З.С. и др. Применение синтетических смол в резинах. Киев: Наукова думка, 1966.- С. 42.
84. Савенкова А.Н., Иотковская Л.А., Утянский З.С. и др. Усиление различных латексов водорастворимой алкенилфенольной смолой ВРС //Каучук и резина.- 1968.- N 9.- С. 14.
85. Химические реакции полимеров / Под ред. Фетиса Е.Е. М.: Мир, 1967. -Т. 1. - 200 с.
86. Соболев В.М., Бородина И.В. Промышленные синтетические каучуки. - М.: Химия, 1977.- 392 с.
87. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука.- СП.: Химия, 1987 – 424 с.
88. Куликов Е.П., Гусев А.В., Шевченко А.Е., Рачинский А.В. Охрана окружающей среды при производстве и переработке мономеров и эластомеров. – Воронеж: Центрально-Черноземное книжное издательство, 2001.- 318 с.
89. Забористов В.Н. Утилизация отходов промышленности синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. - 72 с.
90. Шеин В.С., Еркова В.И., Нохрин Ю.Г. Обезвреживание и утилизация отходов и выбросов при синтезе и переработке эластомеров. -М. :Химия, 1976.- 280 с.

91. Струков В.И., Сватиков В.П., Панкова Т.Н. Новые способы получения и применения высокомолекулярных соединений и латексов. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. - 73 с.
92. Вспомогательные вещества для полимерных материалов. Справочник / Под ред. Пиотровского К.Б., Салнис К.Ю. – М.: Химия, 1989 - 176 с.
93. Туторский И.А., Шварц А.Г., Потапов Е.Э. Проблемы сырья и его переработки в резиновой промышленности. Киев, 1976 - С. 27.
94. Смелянский В.Л. Проблемы синтеза и переработки латексов. – М.: Химия, 1968 - 84 с.
95. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - СП. :Химия, 1985 - 528 .
96. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. Захарченко П.И. –М.: Советская энциклопедия, 1961.- 1070 с.
97. Бусеев А.И., Ефимов И.П. Словарь химических терминов. - М.: Просвещение, 1999.- 250 с.
98. Вольнов И.И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. – М.: Наука, 1964.- 124 с.
99. Справочник резинщика / Под ред. Захарченко П.И. - М.: Химия. - 1971.- 607 с.
100. Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. - М.: Химия, 1990. - 304 с.
101. Рейсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.П. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. – СП.: Химия,1967 – 228 с.
102. Лазарев С.Я., Рейсфельд В.О., Еркова Л.Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам: Учебное пособие для ВУЗов.-2-е изд.,-Л.: Химия, 1986.-224 с.
103. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физикохимические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989.- Т.2.- 384 с.

104. Практикум по физической химии/ Под ред. Горбачева С.В..- М.: Высшая школа, 1974.- 496 с.
105. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. – М.: Высшая школа, 1983. – 232 с.
106. Практикум по коллоидной химии (Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ)/ Под ред. Неймана Р.Э. – М.: Высшая школа, 1972.- 176 с.
107. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. М. Химия, 1976. 100 с.
108. Барковский В.Ф., Горшин С.М., Бороденцев Т.Б. Физикохимические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1972.- 344 с.
109. Лабораторный практикум по технологии резины. Основные свойства резин и методы их определения.- М., Химия. 1976. 33. N 3. - С.424.
110. Анфимова Э.А., Лыкин А.С. Методы анализа структуры сеток и межфазного взаимодействия в наполненных резинах // Каучук и резина. - 1984. - 11. - С.41
111. Температурные переходы в эластомерах. / Под ред. Цирлина М.Г. Тематический обзор. М. ЦНИИТЭнефтехима. 1984. 68 с.
112. Щутилин Ю.Ф. Температурные переходы в эластомерах: Тем. обзор.- М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1986- 68 с.
113. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир.- 1972.- 120 с.
114. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия.- 1986.- 248 с.
115. Иконицкий И.В., бузина Н.А., Мараканова И.Н. Атлас ИК-спектров поглощения каучуков.- Л., 1978.- 150 с.
116. Джон Р. Дайер Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений.- Л.: Химия, 1970.- 32 с.

117. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия.- 1976.- 256 с.
118. Шварц А.Г. Применение метода равновесного набухания при изучении свойств различных резин// Каучук и резина.- 1965.-N 4.-С. 39-43.
119. Досин Л., Пирсон Д.С., Грэсли У.У. Некоторые аспекты связи свойств сшитых эластомеров с их молекулярным строением// Международная конференция по каучуку и резине.- Киев.- 1978.- 16 с.
120. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия.- 1973.- 448 с.
121. Шоош И. Об оценке взаимодействия каучук – наполнитель по кривым напряжение – удлинение// Каучук и резина. - 1984. - 12. - С.14.
122. Налимов В.В., Чернова И.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука.- 1995.- 340 с.
123. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз.- 1990.- 431 с.
124. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия.- 1969.- 160 с.
125. Ахнозарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа.- 1985.- 320 с.
126. Балдин Б.Б. Основы линейного программирования. М.: Радио и связь.- 1989.- 176 с.
127. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической технологии. М.: Химия. - 1987. - 240 с.
128. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия.- 1969.- 160 с.
129. Синтетический каучук. / Под ред. Гарманова И.В. - СПб.: Химия. 1983. - 560 с.
130. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия.- 1982.- 288 с.

131. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Упрочнение эпоксидированием хлорсодержащей латексной основы адгезивов / Воронеж. Гос. Технол. Акад. – Воронеж, 1999. – 29 с.:– Деп. в ВИНИТИ. Москва 24.05.99, № 1618-В99.
132. Семенова Е.В., Молчанов В.И., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Упрочнение пленок синтетических латексов каталитическим эпоксидированием // Материалы 5-й Юбилейной Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее": Тез. докладов – Москва: НИИШП, 1998.- С 125-126.
133. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Эпоксидирование и окисление латексных отходов пермуревиной кислотой // Труды 2-й международной научно-технической "Высокие технологии в экологии.", Воронежск. Отделение РЭА: Тез. докладов.- Воронеж, 1999.- С. 27-30.
134. Семенова Е.В., Седых В.А., Пармузина Е.А. Усиление прочности пленок эпоксидированного латекса СКД – 1 С в кислой среде // Материалы XXXIX отчетной научной конференции за 2000: Тез. докладов в 2 ч.- Воронеж: ВГТА, 1998.- Ч 1. - С. 24 - 26.
135. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Эпоксидированние латекса СКД – 1 С в кислой среде // Материалы 8-й Российской научно-практической конференции резинщиков "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология": Тез. докладов.- Москва: НИИШП, 2001.- С. 100-101.
136. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Условия устойчивости СКД-1С, модифицированного на стадии латекса, к старению/ Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2002. – 12 с.:– Деп. в ВИНИТИ. Москва 31.05.2002, № 998-В2002.
137. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф., Пармузина Е.А. Устойчивость к термоокислительному старению СКД-1С

- эпоксидированного и наполненного на стадии латекса// Материалы двенадцатого симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». - М.: ГУП «НИИ шинной промышленности», 2001. Т. 2.- С. 144- 151.
138. Семенова Е.В., Молчанов В.И., Седых В.А. Усиление пленок в резино-кордных адгезивах // Материалы XXXVI отчетной научной конференции за 1997: Тез. докладов в 2 ч.- Воронеж: ВГТА, 1998.- Ч 1. - С. 55.
139. Седых В.А., Семенова Е.В., Папков В.Н. Модификация эмульсионного полибутадиена // Материалы XL отчетной научной конференции за 2001: Тез. докладов в 2 ч.- Воронеж: ВГТА, 2002.- Ч 2. - С. 279.
140. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Альтернативные адгезивы на основе эпоксидированного латекса // Материалы 7-й Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности": Тез. докладов. Москва: НИИШП, 2000.- С. 141-142.
141. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф., Воропаева Я.В. Адгезив на основе эпоксидированного винилиденхлоридного латекса // Материалы Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энерго-сберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности": Тез. Докладов.- Минск: БГТУ, 1998.- С. 15.
142. Семенова Е.В., Седых В.А., Шутилин Ю.Ф. Усиление латексных адгезивов эпоксидированием // Материалы 6-й Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов - к изделиям": Тез. докладов.- Москва: НИИШП, 1999.- С. 179-180.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**I. Определение размеров частиц латексов
по зависимости оптической плотности
от длины волны падающего света**

ПРОГРАММА НАПИСАНА НА ЯЗЫКЕ MATH_CAD 6.0
НА КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ ВГТА.

1. Экспериментальные данные :

$$\lambda := \begin{pmatrix} 440 \\ 490 \\ 540 \end{pmatrix} D := \begin{pmatrix} 0.755 & 0.440 & 0.294 \\ 0.550 & 0.333 & 0.212 \\ 0.413 & 0.247 & 0.154 \end{pmatrix}$$

введите Ваши данные (D)
соответствующие значениям:
длины волны λ ,
концентрации С

$$C := (0.001 \ 0.0015 \ 0.002)^T$$

2. Расчет коэффициента b_2 в уравнении регрессии ($\operatorname{tg}\alpha$)

$$b := (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot Y) \quad b_2 = ■$$

3. Расчетное значение критерия Фишера:

$$F := s_{\text{regr}} \cdot s_{\text{ost}}^{-1} \quad F = ■$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением
со степенями свободы: $v_1 =$ и $v_2 =$

4. Расчетное значение критерия Стьюдента для коэффициента b_2 :

$$t := \frac{|b_2|}{\sqrt{|s_{\text{ost}}| \cdot |(X^T \cdot X)_{2,2}|}} \quad t = ■$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением
со степенью свободы $v_2 =$

5. Определение размеров частиц латексов (радиуса)

$$r := \text{mean}(\lambda) \cdot \frac{Z}{8 \cdot \pi} \cdot 10^{-9} \cdot \text{m} \quad r = \blacksquare 10^{-7} \cdot \text{cm}$$

II. Определение размеров частиц латексов

1. Экспериментальные данные :

$D := (0.755 \ 0.44 \ 0.294)^T$	введите Ваши данные (D) по оптической плотности
$C := (0.0002 \ 0.00025 \ 0.0003)^T$	концентрации C, г/см
$\lambda := 440 \cdot 10^{-7}$	длине волны λ , см
$n_1 := 1.6535$	показатель преломления каучука
$n_2 := 1.3333$	показатель преломления серума
$d := 0.945$	плотность каучука
$l := 1$	длина кюветы

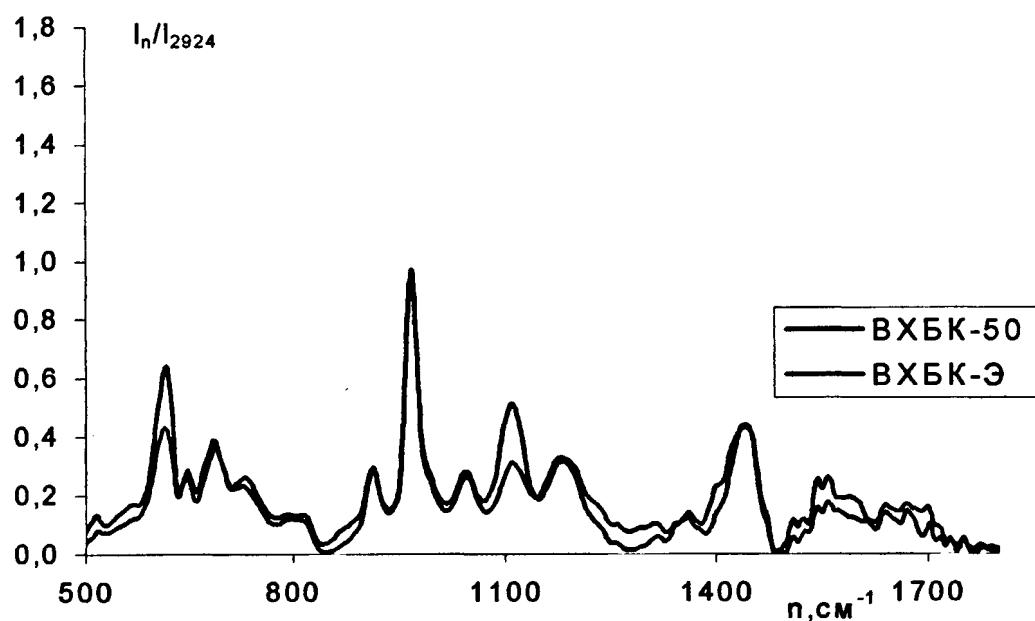
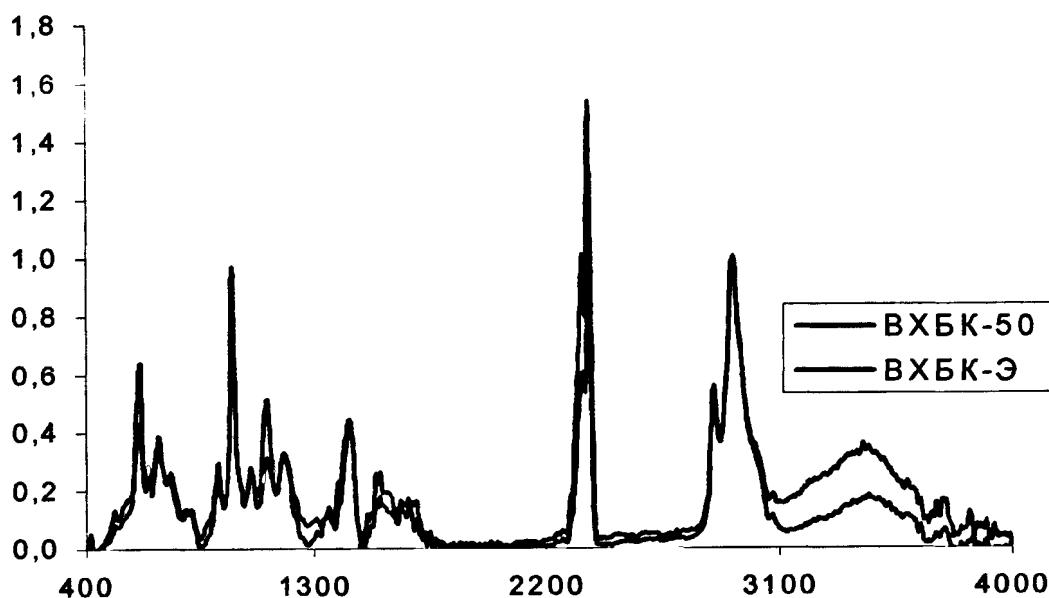
2. Радиус частиц

$$r := \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{2.303 \cdot D \cdot d \cdot \lambda}{32 \cdot l \cdot \pi \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2 \cdot n_2^2} \right)^2}} \cdot \text{cm} \quad r = \blacksquare 10^{-7} \cdot \text{cm}$$

Среднее значение: $\text{mean}(r) = \blacksquare 10^{-7} \cdot \text{cm}$

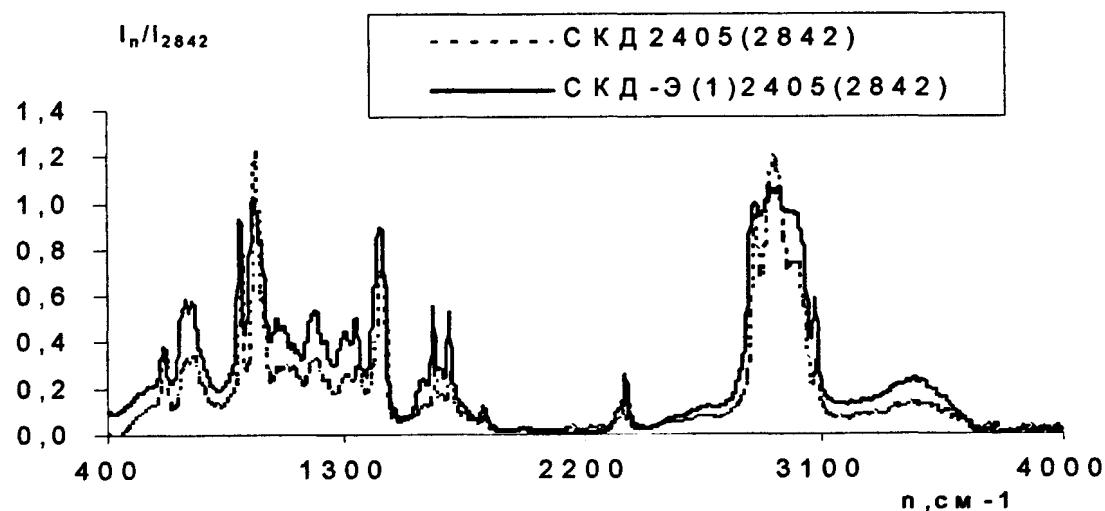
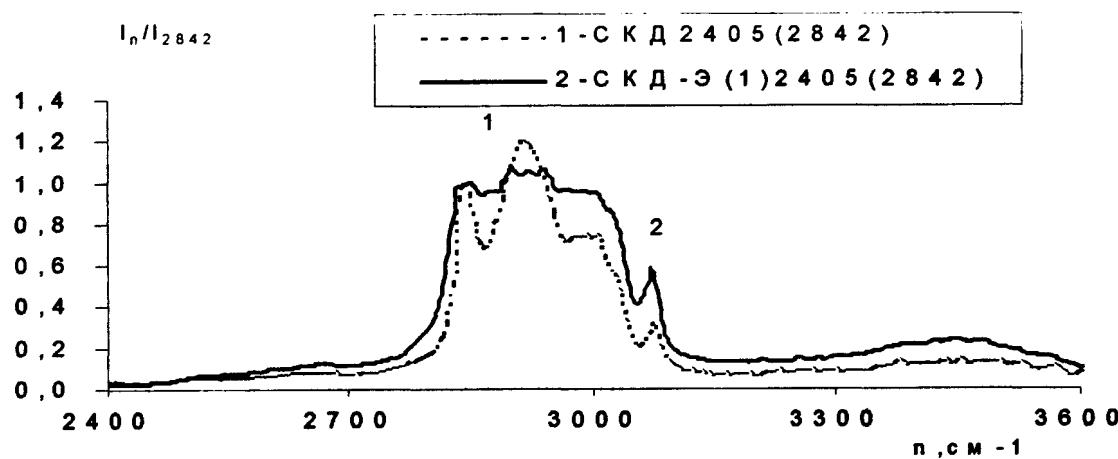
Стандартное отклонение: $\text{stdev}(r) = \blacksquare 10^{-7} \cdot \text{cm}$

Приложение 2
ИК-СПЕКТРЫ ЛАТЕКСА ВХБК-50 ДО И ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ



Анализ ИК спектров образцов ВХБК-50 показывает, что модификация приводит к увеличению относительной интенсивности спектрального максимума при $1550\text{-}1560\text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию диссоциированных карбоксильных групп. Подтверждение указанных закономерностей связано с увеличением интенсивности максимума поглощения при 1114 см^{-1} , соответствующего колебаниям С-О связи. Сравнение ИК спектров в области валентных колебаний СН- связей ($=\text{CH}_-$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-$) показывает, что отсутствуют существенные изменения в ИК спектрах.

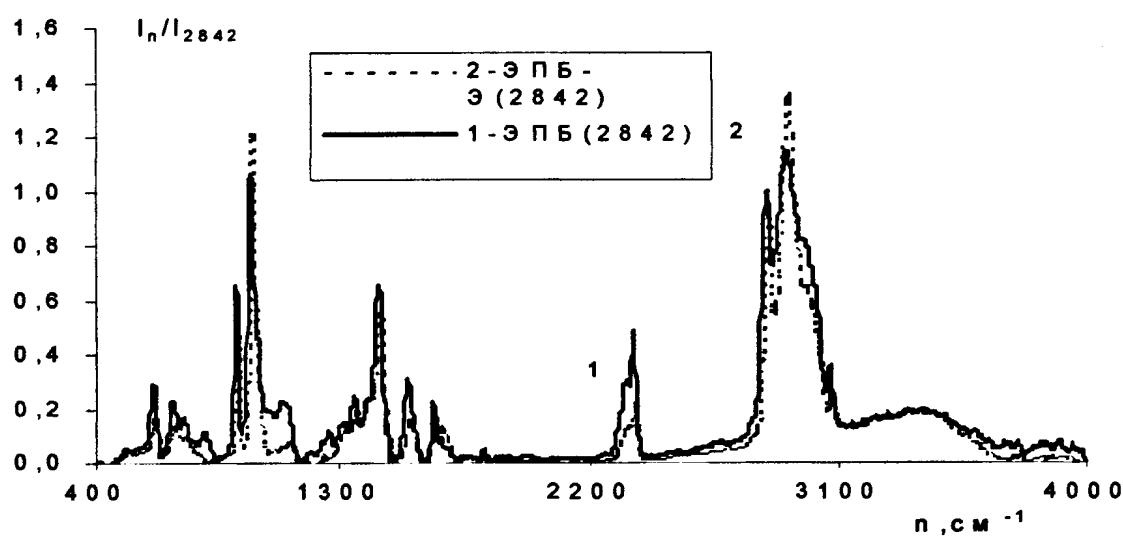
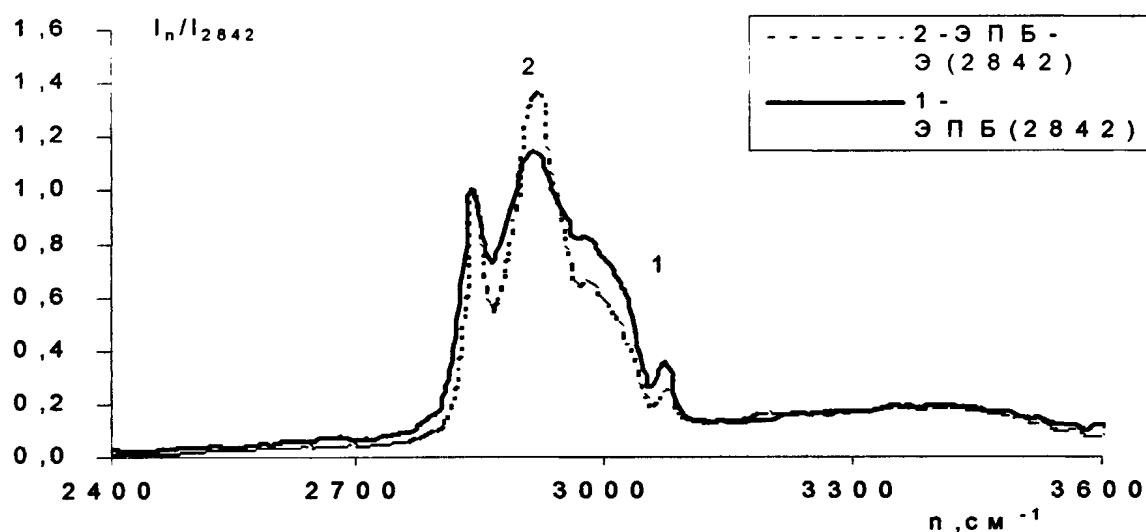
ИК-СПЕКТРЫ ЛАТЕКСА СКД-1С ДО И ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ



Аналогичные закономерности имеют место и при модификации полимера латекса СКД-1С (уменьшение интенсивности спектральных полос при 2915 см^{-1} , соответствующих колебаниям С-Н связей, где атомом водорода связан с углеродом в sp^3 -состоянии гибридизации и увеличение интенсивности полос при 3070 см^{-1}). Изменение интенсивности полос до 20%.

Нормировку при обработке ИК спектров проводили относительно спектральному максимуму при 2842 см^{-1} , который соответствует валентным колебаниям СН-связей. Интенсивность этой полосы не зависит от длины углеводородной цепи, тогда как полоса при 2915 см^{-1} меняется с изменением длины цепи.

ИК-СПЕКТРЫ ЛАТЕКСА ЭПБ ДО И ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ



Анализ ИК спектров образцов ЭПБ (1) и ЭПБ-Э (2) показывает, что в ходе модификации происходит увеличение интенсивности валентных колебаний СН-связей, что указывает на увеличение их общего содержания. При этом уменьшается интенсивность полосы при 3070, которая соответствует связи С-Н, где углерод находится в состоянии sp^2 -гибридизации, таким образом можно сделать предположение, что модификация протекает по двойным связям $-\text{CH}=\text{CH}-$. Изменение интенсивности полос до 20%.

Приложение 3

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЬ-ЗОЛЬ АНАЛИЗА И
ПЛОТНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ**

НЕОБХОДИМО ИЗМЕНИТЬ РАЗМЕР МАТРИЦ ДЛЯ M.0, M.sa, M.a, M.st, M.t ДЛЯ ТОГО, ЧТОБЫ ИЗМЕНИТЬ РАЗМЕР МАТРИЦЫ НАДО УСТАНОВИТЬ КУРСОР НА МАТРИЦУ И НАЖАТЬ [ALT + M] -ЛАТИНСКОГО ШРИФТА И ДОБАВИТЬ ИЛИ УБАВИТЬ РАЗМЕРНОСТЬ МАТРИЦЫ.

$$yu := \frac{16}{18}$$

$$yu = 0.889 \quad uy := 1 - yu \quad uy = 0.111$$

$$r_k := 0.86 \cdot 1 + 0 \cdot uy$$

$$r_k = 0.86$$

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

$$r_r := 0.867$$

ПЛОТНОСТЬ КАУЧУКА, г/см³

$$m := 0.33$$

КОНСТАНТА ХАГИНСА

$$V_r := 106.9$$

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ, г/см³

$$P_k := 100$$

МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ, см³/моль

$$SP := 100$$

МАССОВАЯ ДОЛЯ КАУЧУКА

МАССА ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ г : $M_0 = .1713 .1743^T$

МАССА ОБРАЗЦОВ НАБУХШИХ
В АЦЕТОНЕ г : $M_{sa} = .2211 .2473^T$

МАССА СУХИХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ
ЭКСТРАКЦИИ АЦЕТОНОМ г : $M_a = .1635 .1670^T$

МАССА ОБРАЗЦОВ НАБУХШИХ
В ТОЛУОЛЕ г : $M_{st} = 0.8210 0.9091^T$

МАССА СУХИХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ
ЭКСТРАКЦИИ ТОЛУОЛОМ г : $M_t = .1627 .1665^T$

Продолжение приложения 3

РЕЗУЛЬТАТЫ

СРЕДНИЕ :

$$\text{MEAN}^T = (0.173 \ 0.234 \ 0.165 \ 0.865 \ 0.165)$$

$$\text{VAR}^T \cdot 10^4 = (0.023 \ 1.716 \ 0.031 \ 19.404 \ 0.036)$$

ДИСПЕРСИИ :

АЦЕТОНОВЫЙ ЭКСТРАКТ :

$$\text{mean}(A_v) = 4.371\%$$

СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ В АЦЕТОНЕ :

$$\text{mean}(a_v) = 41.657\%$$

ТОЛУОЛЬНЫЙ ЭКСТРАКТ :

$$\text{mean}(S_v) = 0.394\%$$

СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ В ТОЛУОЛЕ :

$$\text{mean}(t_v) = 425.308\%$$

ДОЛЯ СПИТЫХ ЦЕПЕЙ:

$$I = 14.983$$

$$C_c := \frac{1}{\text{mean}(t_v)}$$

ДОЛЯ АКТИВНЫХ ЦЕПЕЙ:

$$V_c = 0.927$$

СТЕПЕНЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ-1/Q+00

$$C_c = 0.235$$

$$Q^T = (4.059 \ 4.466)$$

$$\text{mean}(M_c) = 5014.273$$

СР. МОЛ. МАС. ОТР. ЦЕПИ ВУЛКАНИЗАТА:

$$M_c^T = (4597.321 \ 5431.224)$$

$$\text{stdev}(M_c) = 416.951$$

СР КОЛ-ВО ПОПЕРЕЧН. СВЯЗЕЙ НА 1 см³:

$$n_e^T = (5.633 \times 10^{19} \ 4.769 \times 10^{19})$$

$$\text{stdev}(n_e) = 4.325 \times 10^{18}$$

МГНОВЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА:

$$\text{mean}(M_c) \cdot I = 7.513 \times 10^4$$

Приложение 4

РАСЧЕТ МОДУЛЯ ПО УТОЧНЕННОГО УРАВНЕНИЯ МУНИ - РИВЛИНА

Epsilon	НАПРЯЖЕНИЕ	lambda
$x := xy \langle 1 \rangle$	$y := xy \langle 2 \rangle$	$x := \frac{x}{100} + 1$
$N := \text{length}(x)$	$i := 1..N$	$N = 11$

ОСНОВНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ:

$$\begin{array}{lll} \text{mean}(x) = 9.118 & \text{var}(x) = 24.532 & \text{stdev}(x) = 4.953 \\ \text{mean}(y) = 0.767 & \text{var}(y) = 0.087 & \text{stdev}(y) = 0.295 \\ \text{corr}(x,y) = 0.821 & & \end{array}$$

1. СОЗДАТЬ МАТРИЦУ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА X:

$$x \langle 1 \rangle := \overrightarrow{(x - x^{-2}) \cdot 2} \quad x \langle 2 \rangle := \overrightarrow{(1 - x^{-3}) \cdot 2}$$

$$x \langle 3 \rangle := \overrightarrow{(x - x^{-2}) \cdot (x^2 + 2 \cdot x^{-1} - 3) \cdot 4}$$

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЕГРЕССИИ:

$$C := (x^T \cdot x)^{-1} \cdot (x^T \cdot y)$$

УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ:

$$gs(x) := C_1 \cdot (x - x^{-2}) \cdot 2 + C_2 \cdot (1 - x^{-3}) \cdot 2 + C_3 \cdot [(x - x^{-2}) \cdot (x^2 + 2 \cdot x^{-1} - 3) \cdot 4]$$

СРЕДНЯЯ КВАДРАТИЧНАЯ ОШИБКА:

$$E_{\text{pt}} = ■\%$$

6. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ:

СУММА КВАДРАТОВ ОБЪЯСНЯЕМАЯ РЕГРЕССИЕЙ:

$$s_{\text{regr}} := \frac{(C^T \cdot x^T) \cdot y - N \cdot \text{mean}(y)^2}{\text{length}(C) - 1}$$

СУММА КВАДРАТОВ ОСТАТКОВ:

$$s_{\text{ost}} := \frac{y^T \cdot y - C^T \cdot x^T \cdot y}{N - \text{length}(C)}$$

КРИТЕРИЙ ФИШЕРА:

$$F := s_{\text{regr}}^{-1} \cdot s_{\text{ost}}^{-1} \quad F = (165.355)$$

Продолжение приложения 4

СРАВНИТЕ РАСЧИТАННОЕ ЗНАЧЕНИЕ С ТАБЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ
СО СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ:

$$\text{length}(C) - 1 = 2$$

$$N - \text{length}(C) = 8$$

ЕСЛИ РАСЧИТАННОЕ ЗНАЧЕНИЕ БОЛЬШЕ ТАБЛИЧНОГО ЗНАЧЕНИЯ, □
ТО УРАВНЕНИЕ РЕГРЕССИИ АДЕКВАТНО ОПИСЫВАЕТ ДАННЫЕ.

КРИТЕРИЙ СТЪЮДЕНТА ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА С : $J := 1..3$

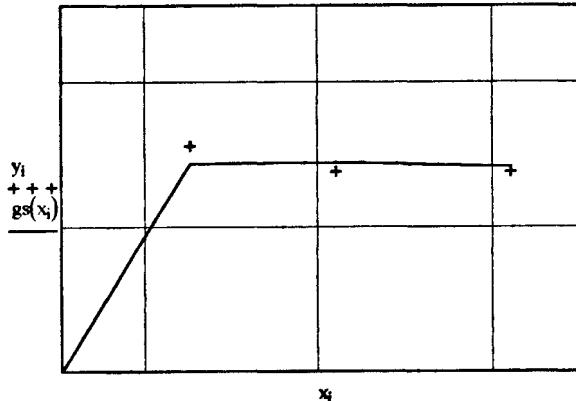
$$t_j := \frac{|C_j| - 0}{\sqrt{|s_{ost}| \cdot [(x^T \cdot x)_{J,J}]^{-1}}}$$

$$t = \begin{pmatrix} 16.227 \\ 48.848 \\ 22.561 \end{pmatrix}$$

СРАВНИТЕ РАСЧИТАННОЕ ЗНАЧЕНИЕ С ТАБЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ
СО СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ:

$$N - \text{length}(C) = 8$$

ГРАФИК ЗАВИСИМОСТИ:



ВВОД ИСХОДНЫХ ДАННЫХ:

Epsilon НАПРЯЖЕНИЕ

$$xy = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 150 & 0.78 \\ 320 & 0.69 \\ 520 & 0.69 \\ 710 & 0.69 \\ 870 & 0.69 \\ 1020 & 0.78 \\ 1130 & 0.86 \\ 1240 & 0.96 \\ 1370 & 1.1 \\ 1600 & 1.2 \end{pmatrix}$$

РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ:

$$gs(x_i) =$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.718 \\ 0.724 \\ 0.709 \\ 0.714 \\ 0.741 \\ 0.791 \\ 0.844 \\ 0.913 \\ 1.017 \\ 1.267 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} -0.0125 \\ 0.414 \\ 4.4497 \times 10^{-5} \end{pmatrix}$$

$$t = \begin{pmatrix} 16.227 \\ 48.848 \\ 22.561 \end{pmatrix}$$

$$T_{TAB_{jj}} = 2.31$$

$$F_{TAB_{jj}} = 4.5$$

$$F = (165.355)$$

Приложение 5

Табличное значение критерия Стьюдента $t_p(f) = 4,3$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 2$. Значимые коэффициенты уравнения регрессии $b_i > t_p(f)$. Адекватность полученного уравнения проверяли по критерию Фишера для $p = 0,05$, $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$.

Результаты регрессионного и статистического анализа ФМП пленок полимера отлитого из латекса ВХБК-50, модифицированного в щелочной среде при температуре 20 °C за время 552 ч

Таблица 1

Содержание пероксида водорода, мас. ч. (x_1)	Содержание гидроксида калия, мас. ч. (x_2)	Когезионная прочность при разрыве f_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %
6,6	0,9	3,8	773
6,6	1,8	2,9	670
13,1	0,9	5,3	800
13,1	1,8	4,4	766
ИО	-	5,1	755

Таблица 2

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $f_p = f(x_1, x_2)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
4,1	77,36		4,1
0,75	14,55	1,2/10,1	0,75
- 0,45	8,49		- 0,45
0	0		0

$$f_p = 4,1 + 0,75x_1 - 0,45x_2$$

Таблица 3

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $\epsilon_p = f(x_1, x_2)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
752,25	133,14		752,25
30,75	5,44	1,2/10,1	30,75
- 34,25	6,06		- 34,25
17,25	3,05		0

$$\epsilon_p = 752,25 + 30,75x_1 - 34,25x_2$$

Продолжение приложения 5

Результаты регрессионного и статистического анализа ФМП пленок полимера отлитого из латекса ВХБК-50, модифицированного в кислой среде при температуре 20 °С за время 864 ч

Таблица 4

Содержание пероксида водорода, мас. ч. (x_1)	Содержание гидроксида калия, мас. ч. (x_2)	Когезионная прочность при разрыве f_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %.
5	0	1,4	470
5	1,3	0,9	385
10	0	1,2	270
10	1,3	2,6	595

Таблица 5

Коэффициенты уравнения регрессии b_i , $f_p = f(x_1, x_2)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
1,53	51,7		1,53
0,38	25	1,2/10,1	0,38
0,23	15		0,23
0,48	31,7		0,48

$$f_p = 1,53 + 0,38x_1 + 0,23x_2 + 0,48x_1x_2$$

Таблица 6

Коэффициенты уравнения регрессии b_i , $\epsilon_p = f(x_1, x_2)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
430	104,1		430
2,5	0,61	1,2/10,1	0
60	14,53		14,53
102,5	24,82		24,82

$$\epsilon_p = 430 + 14,53x_2 + 24,82x_1x_2$$

Продолжение приложения 5
Результаты регрессионного и статистического анализа ФМП
пленок полимера отлитого из латекса СКД-1С

Таблица 7

Содержание пероксида водорода, мас. ч. (x ₁)	Время, ч (x ₂)	Температура, °C (x ₃)	Когезионная прочность при разрыве f _p , Мпа	Относительное удлинение при разрыве ε _p , %
5	96	20	0,5	93
5	96	40	0,6	66
5	134	20	0,5	70
5	134	40	0,5	93
2,5	96	20	0,3	27
2,5	96	40	0,1	53
2,5	134	20	0,4	60
2,5	134	40	0,5	70
ИО	-	20	0,2	23

Таблица 8

Коэффициенты уравнения регрессии b _i f _p = f(x ₁ , x ₂ , x ₃)	Расчетный критерий Стьюдента t _p	Табличный и расчетный критерий Фишера, F / F _{1-p} (f ₁ , f ₂)	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b _i
0,43	147,7		0,43
0,10	25		0,1
0,05	16,7		0,05
0	0	0,05/5,318	0
- 0,08	25		- 0,08
0,03	8,3		0,03
0,03	8,3		0,03
- 0,05	16,7		- 0,05

$$f_p = 0,43 + 0,1x_1 + 0,05x_2 - 0,08x_1x_2 + 0,03x_1x_3 + 0,03x_2x_3 - 0,05x_1x_2x_3$$

Таблица 9

Коэффициенты уравнения регрессии b _i ε _p = f(x ₁ , x ₂ , x ₃)	Расчетный критерий Стьюдента t _p	Табличный и расчетный критерий Фишера, F / F _{1-p} (f ₁ , f ₂)	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b _i
64,08	63,7		67,08
14,68	19,4		14,68
7,08	6,7		7,08
4,58	1,6		0
- 5,72	2,83	2,558/3,838	0
- 4,58	2,6		0
4,58	2,6		0
8,75	4,9		8,75

$$\varepsilon_p = 67,08 + 14,68x_1 + 7,08x_2 + 8,75x_1x_2x_3$$

Продолжение приложения 5
Результаты регрессионного и статистического анализа ФМП
пленок полимера отлитого из латекса ЭПБ

Таблица 10

Содержание пероксида водорода, мас. ч. (x_1)	Содержание молибдата калия, мас. ч. (x_2)	Время, ч	Температура, °C (x_3)	Когезионная прочность при разрыве f_p , Мпа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %
5	0,05	48	20	0,36	1600
2,5	0,05	48	20	0,37	1600
5	0,025	48	20	0,37	1600
2,5	0,025	48	20	0,39	1600
5	0,05	48	30	0,64	1017
2,5	0,05	48	30	0,43	1300
5	0,025	48	30	0,37	1200
2,5	0,025	48	30	0,64	1177
5	0,05	168	20	0,39	1600
2,5	0,05	168	20	0,33	1583
5	0,025	168	20	0,37	1600
2,5	0,025	168	20	0,34	1533
5	0,05	168	30	0,52	390
2,5	0,05	168	30	0,5	725
5	0,025	168	30	0,51	503
2,5	0,025	168	30	0,55	670
5	0,05	216	20	0,43	1600
2,5	0,05	216	20	0,43	1600
5	0,025	216	20	0,37	1600
2,5	0,025	216	20	0,41	1600
5	0,05	216	30	0,47	133
2,5	0,05	216	30	0,52	370
5	0,025	216	30	0,55	377
2,5	0,025	216	30	0,34	1120
ИО	-	-	20	0,17	375

Время модификации 48 ч**Таблица 11**

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $f_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
0,45	53,3		0,45
- 0,012	2,5		0
0,003	1,3		0
0,073	12,2	0,858/3,838	0,073
0,062	5,1		0,062
- 0,003	3,3		0
- 0,012	2,5		0
0,058	4,7		0,058

$$f_p = 0,45 + 0,073x_3 + 0,062x_1x_2 + 0,058x_1x_2x_3$$

Продолжение приложения 5
Таблица 12

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $\varepsilon_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
1386	93,1		1386
- 3,67	21,8		- 31,67
- 6,67	0,5		0
- 214,17	4,4	0,335/4,459	- 214,17
- 39,17	5,6		- 39,17
- 31,667	5,18		- 31,667
- 6,667	0,5		0
- 39,17	5,6		- 39,17

$$\varepsilon_p = 1386 - 31,67x_1 - 214,17x_3 - 39,17x_1x_2 - 31,66775x_1x_3 - 39,17x_1x_2x_3$$

Время модификации 168 ч

Таблица 13

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $f_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
0,44	110		0,44
0,01	2,5		0
- 0,002	2,5		0
0,083	20,25	0,957/3,581	0,083
0,01	2,5		0
- 0,015	2,5		0
- 0,01	2,5		0
0,0054	1,5		0

$$f_p = 0,44 + 0,083x_3$$

Таблица 14

Коэффициенты уравнения регрессии b_i $\varepsilon_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
1075,5	566		1075,5
- 51,67	26		- 51,67
- 0,833	0,5		0
- 503,3	250	0,021/5,318	- 503,3
- 26,67	14		- 26,67
- 72,5	37		- 72,5
- 13,3	6,2		- 13,3
- 14,17	7,4		- 14,17

$$\varepsilon_p = 1075,5 - 51,67x_1 - 503,3x_3 - 26,67x_1x_2 - 72,5x_1x_3 - 13,3x_2x_3 - 14,17x_1x_2x_3$$

Продолжение приложения 5
Время модификации 216 ч

Таблица 15

Коэффициенты уравнения регрессии b_i , $f_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
0,44	9,2		0,44
0,019	0,3		0
0,018	0,5		0
0,026	0,5	2,477/3,687	0
- 0,032	4,5		- 0,032
0,021	0,5		0
0,0067	0,05		0
- 0,033	4,5		- 0,033

$$f_p = 0,44 - 0,032x_1x_2 - 0,033x_1x_2x_3$$

Таблица 16

Коэффициенты уравнения регрессии b_i , $\varepsilon_p = f(x_1, x_2, x_3)$	Расчетный критерий Стьюдента t_p	Табличный и расчетный критерий Фишера, $F / F_{1-p}(f_1, f_2)$	Значимые коэффициенты уравнения регрессии b_i
1056	375		1056
- 128,33	43,75		- 128,33
- 130	44,4		- 130
-554,17	196,4	12/18	- 554,17
69,17	22,6		69,17
- 128,33	43,75		- 128,33
- 130	44,4		- 130
69,17	22,59		69,17

$$\varepsilon_p = 1056 - 128,33x_1 - 130x_2 - 554,17x_3 + 69,17x_1x_2 - 128,33x_1x_3 - 130x_2x_3 + 69,17x_1x_2x_3$$

Полученные уравнения адекватно описывают эксперимент.

Продолжение приложения 5

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.
ПОЛНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ 2^2

1. Экспериментальные данные :

$$x1 := \begin{pmatrix} 5 \\ 10 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 1.1 & 0.98 \\ 1.2 & 2.2 \end{pmatrix}$$

- введите Ваши данные ($Y_{ср}$)
соответствующие
значениям факторов $x1$ и $x2$

$$x2 := (0 \ 1.3)^T$$

Число повторных точек: $n := 3$

2. Создание матрицы плана эксперимента "X" и вектора "Y":

$$v := \text{length}(x1) \quad i := 1..v^2 \quad j(i) := \text{ceil}\left(\frac{i}{v}\right) \quad k(i) := i - \text{floor}\left(\frac{i-1}{v}\right) \cdot v$$

$$X1_i := x1_{j(i)} \quad X2_i := x2_{k(i)} \quad Y_i := y_{j(i), k(i)}$$

$$X_{i,1} := 1 \quad X^{(2)} := X1 \quad X^{(3)} := X2 \quad X^{(4)} := \overrightarrow{(X1 \cdot X2)}$$

3. Расчет коэффициентов уравнения регрессии (Вектор b)

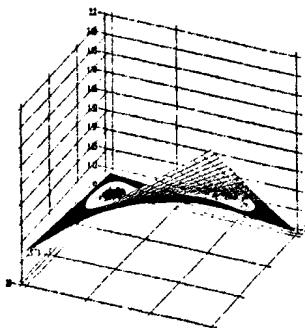
$$b := (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot Y) \quad b^T = (1 \ 0.02 \ -0.954 \ 0.172)$$

4. Уравнение регрессии:

$$Y_r(x1, x2) := b_1 + b_2 \cdot x1 + b_3 \cdot x2 + b_4 \cdot x1 \cdot x2$$

$$yy_{j(i), k(i)} := Y_r(x1_{j(i)}, x2_{k(i)}) \quad yy = \begin{pmatrix} 1.1 & 0.98 \\ 1.2 & 2.2 \end{pmatrix}$$

5. Поверхность отклика описываемая регрессионным уравнением $Y_r(x1, x2)$:



M

Продолжение приложения 5

6. Сумма квадратов:

$$s_{\text{regr}} := \frac{(b^T \cdot X^T) \cdot Y - v^2 \cdot \text{mean}(y)^2}{\text{length}(b) - 1} \quad - \text{объясняемая регрессией},$$

$$s_{\text{ost}} := \frac{Y^T \cdot Y - b^T \cdot X^T \cdot Y}{v^2 - \text{length}(b)} \quad - \text{остатков}.$$

7. Расчетное значение критерия Фишера:

$$F := s_{\text{regr}} \cdot s_{\text{ost}}^{-1} \quad F = ■$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением со степенями свободы:

$$\text{length}(b) - 1 = 3 \quad v^2 \cdot n - \text{length}(b) = 8$$

8. Расчетное значение критерия Стьюдента для коэффициента b_j :

$$t_j := \frac{b_j - 0}{\sqrt{|s_{\text{ost}}| \cdot |(X^T \cdot X)_{j,j}|}} \quad t^T = ■ \quad J := 1 .. \text{length}(b)$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением со степенью свободы:

$$v^2 \cdot n - \text{length}(b) = 8$$

9. Среднее значение квадрата ошибки (MSE):

$$\overrightarrow{\text{MSE} := \frac{1}{v^2 - 1} \cdot \sum (Y - Y_r(X_1, X_2))^2} \quad \text{MSE} = 0$$

Продолжение приложения 5

**ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.
ПОЛНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ 2^3**

1. Экспериментальные данные :

введите Ваши экспериментальные данные (Y_{cp}) в 4-ю колонку таблицы I,
а соответствующие значения факторов x_1, x_2 и x_3 - в 1-ю, 2-ю и 3-ю колонки.

 $I :=$

-1	-1	20	0.5
-1	-1	-1	2
1	-1	-1	6
-1	1	-1	4
1	1	-1	8
-1	-1	1	10
1	-1	1	18
-1	1	1	8

2. Создание матрицы плана эксперимента "X" и вектора "Y":

$$X1 := I^{(1)} \quad X2 := I^{(2)} \quad X3 := I^{(3)} \quad y := I^{(4)}$$

$$N := \text{length}(X1) \quad i := 1..N$$

$$X_{i,1} := 1 \quad X^{(2)} := X1 \quad X^{(3)} := X2 \quad X^{(4)} := X3$$

3. Расчет коэффициентов уравнения регрессии (Вектор

b)

$$b := (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot y) \quad b^T = ■$$

4. Уравнение

регрессии: $Y(x_1, x_2, x_3) := b_1 + b_2 \cdot x_1 + b_3 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_3$

5. Сумма квадратов:

$$s_{\text{regr}} := \frac{(b^T \cdot X^T) \cdot y - N \cdot \text{mean}(y)^2}{\text{length}(b) - 1} \quad \text{- объясняемая регрессией,}$$

$$s_{\text{ост}} := \frac{y^T \cdot y - b^T \cdot X^T \cdot y}{N - \text{length}(b)} \quad \text{- остатков.}$$

Продолжение приложения 5

6. Расчетное значение критерия Фишера:

$$F := s_{\text{regr}} \cdot s_{\text{ost}}^{-1} \quad F = ■$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением со степенями свободы: $\text{length}(b) - 1 = N - \text{length}(b) =$

7. Расчетное значение критерия Стьюдента для коэффициента b_j :

$$t_j := \frac{|b_j|}{\sqrt{|s_{\text{ost}}| \cdot |(X^T \cdot X)_{j,j}|}} \quad t^T = ■ \quad J := 1 .. \text{length}(b)$$

Сравните расчитанное значение с табличным значением со степенью свободы: $N - \text{length}(b) =$

8. Среднее значение квадрата ошибки (MSE):

$$\overrightarrow{\text{MSE} := \frac{1}{N-1} \cdot \sum (y - Y(X_1, X_2, X_3))^2} \quad \text{MSE} = ■$$



Приложение 6
«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ТОО «СПРОС»
 г. Воронеж
 Афанасьев Н.А.
 «4» апреля 2002

АКТ ВНЕДРЕНИЯ
эпоксидированного латекса СКД-1С

Настоящий акт составлен о том, что с января 2002 г в ТОО «СПРОС» использует эпоксидированный латекс СКД-1С, который добавляют в цементный раствор: на 10 кг цемента марки 500 добавляют 0.5 л латекса с массовой долей 45,5 %.

Предложенный состав применяется при штукатурки поверхностей, клейке керамической плитки, кладке кирпича с целью увеличения времени использования цементного состава и увеличения прочности склеивания поверхностей. Модифицированный цементный раствор стал более эластичным, скорость высыхания уменьшилась.

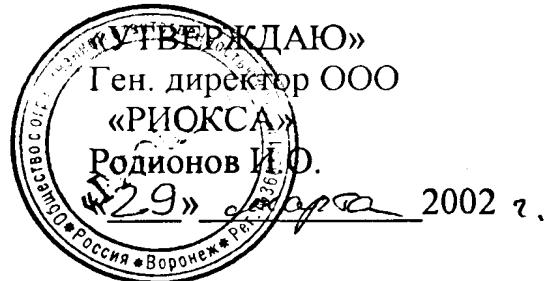
От разработчиков:

Семенова Е.В. С
 Седых В.А. Ледых

Ответственный за
 внедрение:

Афанасьев Н.А. Н.А.

Продолжение приложения 6



**Акт испытания
клеевой композиции на основе эпоксидированного латекса СКД-1С**

Настоящий акт составлен о том, что с января по апрель 2002 г на ИП «Родионов» проводились испытания клеевой композиции в количестве 20 кг при склеивании деревянных изделий.

Предложенная композиция по свойствам не уступала 100 % ПВА дисперсии. Вязкость композиции, прочность клеевого шва были на уровне требований ТУ.

Предложенная композиция рекомендуется для расширенного использования при склеивании деревянных изделий с целью частичного замещения ПВА дисперсии.

От разработчиков:

Седых В.А. Седых
Семенова Е.В. Семенова
Шутилин Ю.Ф. Шутилин

От заказчика:

Ген. директор ООО «РИОКСА»
Родионов И.О. Родионов