

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ХЛОРОПРЕНОВОГО СОПОЛИМЕРНОГО ЛАТЕКСА

З. Т. НАЛБАНДЯН, В. А. КОСТАНДЯН, А. А. СОГОМОНЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН
Л. А. ХАЧАТРЯН, Р. Г. ЛАЛАЯН, А. В. МАКАРЯН и Н. Р. МУСАЕЛЯН

Научно-производственное объединение «Наирнт», Ереван

Поступило 28 VII 1987

С применением математического аппарата планирования эксперимента изучен рецептурный состав сополимера хлоропрена с малеиновым ангидридом. Найден оптимальный состав компонентов, обеспечивающий максимальную прочность отслаивания ограничением на относительное изменение величины частиц.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

Изучение свойств хлоропреновых сополимерных латексов, полученных по разным рецептурам, показывает, что изменение их свойств от состава не аддитивно [1, 2]. Как правило, основные свойства латексов определяются количеством функциональных карбоксильных групп в полимерной цепи, а также смолами (эпоксидной, 101 и др.), вводимыми в углеводородную фазу полимеризационной шихты.

Для разработки оптимальной рецептуры и технологии получения карбоксилсодержащих латексных сополимеров хлоропрена решающее значение имеет применение математических методов планирования эксперимента и оптимизации.

Настоящая работа проводилась с целью разработки оптимальной рецептуры получения латекса—сополимера хлоропрена с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии смол. Требовалось установить влияние ингредиентов, входящих в рецептуру латекса, на прочность отслаивания (V_1 , Кн/м) и относительное изменение величины частиц (V_2 , %). Основными факторами, определяющими свойства латекса, являются содержание метакриловой кислоты (МК) (Z_1 , вес. %), малеинового ангидрида (Z_2 , вес. %), эпоксидной смолы (Z_3 , вес. %) и смолы 101 (Z_4 , вес. %).

Таблица 1
Основной уровень, интервалы варьирования
и границы области исследования

Факторы, вес. %	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
интервал варьиро- вания				
ΔZ_j^0	9,3	0,45	0,3	0,5
ΔZ_j	0,1	0,15	0,1	0,1
+2	0,5	0,75	0,5	0,7
-2	0,1	0,3	0,1	0,3

Предварительные исследования показали, что оптимальные условия получения хлоропреновых латексов находятся внутри изучаемой области изменения параметров. Для получения уравнений регрессий, описывающих свойства (Y_1 , Y_2), использован ротatableльный план 2-го порядка (табл. 2). Число опытов в матрице планирования для числа факторов $K=4$ равно 31.

Таблица 2

Влияние состава рецептуры на свойства латекса

Матрица режимов				Выход	
МК (в. ч.) Z_1	МА (в. ч.) Z_2	Эп. см. (в. ч.) Z_3	См. 101 (в. ч.) Z_4	Прочность отслаивания, $Kл/м$	Изменение величины частиц, %
0,4	0,6	0,4	0,6	9,5	72,19
0,2	0,6	0,4	0,6	8	63,51
0,4	0,3	0,4	0,6	9,1	76,14
0,2	0,3	0,4	0,6	9	52,84
0,4	0,6	0,3	0,6	10	83,26
0,2	0,6	0,2	0,6	9,5	39,53
0,4	0,3	0,2	0,6	10,5	73,9
0,2	0,3	0,2	0,6	9	67,28
0,4	0,6	0,4	0,4	9,5	51,64
0,2	0,6	0,4	0,4	9,5	66,53
0,4	0,3	0,4	0,4	10,5	63,56
0,2	0,3	0,4	0,4	8,5	47,06
0,4	0,6	0,2	0,4	9,1	57,67
0,2	0,6	0,2	0,4	8,6	64,62
0,4	0,3	0,2	0,4	8,8	65,19
0,2	0,3	0,2	0,4	8,7	64,05
0,2	0,45	0,3	0,5	9,5	50,81
0,5	0,45	0,3	0,5	9	86,22
0,3	0,15	0,3	0,5	9	57,32
0,3	0,75	0,3	0,5	8,6	57,43
0,3	0,45	0,3	0,5	5,5	40,04
0,3	0,45	0,5	0,5	7,3	66,66
0,3	0,45	0,3	0,3	8,5	74,92
0,3	0,45	0,3	0,7	7,0	60,62

По данным табл. 2 были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессий второго порядка и их ошибки. Дисперсии коэффициентов и их значимость по критерию Стьюдента оценивались известными соотношениями [3]. Табличное значение критерия Стьюдента t_{α} для свойства V_1 при уровне значимости $P=0,05$ и числа степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f_1 = n_0 - 1 = 6$ составляет $t_{\alpha} = 2,45$ [3].

Дисперсии воспроизводимости и оценок коэффициентов уравнения $Y = f(\bar{x}, \bar{b})$, где $\bar{x}$ — вектор переменных, $\bar{b}$ — вектор коэффициентов $S_y^2 = 1,036$; $S_{b_1}^2 = 0,148$; $S_{b_2}^2 = 0,043$; $S_{b_{12}}^2 = 0,065$; $S_{b_{11}}^2 = 0,036$:

Анализ результатов показал, что эффекты взаимодействий при X_2 , X_3 и X_4 оказались равными соответственно $b_{23} = -0,05$ и $b_{34} = -0,387$ и незначимыми, $t_{23} = t_{34} = 0,196 < t_{\tau 0} = 2,45$. После отбрасывания незначимых коэффициентов получены уравнения регрессий вида

$$Y_1 = 6,826 + 0,213X_1 - 0,05X_2 + 0,117X_3 - 0,06X_4 - 0,075X_1 \cdot X_2 + 0,063X_1 \cdot X_3 + 0,063X_1 \cdot X_4 - 0,387X_3 \cdot X_4 + 0,776X_1^2 + 0,664X_2^2 + 0,053X_3^2 + 0,427X_4^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 87,450 + 6,211X_1 - 0,452X_2 - 0,23X_3 + 1,573X_4 - 1,062X_1 \cdot X_2 - 0,684X_1 \cdot X_3 + 5,408X_1 \cdot X_4 + 2,476X_2 \cdot X_3 - 0,767X_2 \cdot X_4 + 1,465X_3 \cdot X_4 - 4,882X_1^2 - 7,663X_2^2 - 8,667X_3^2 - 3,945X_4^2. \quad (2)$$

Проверка адекватности по критерию Фишера [3] показала, что полученные уравнения адекватны эксперименту.

$$S_y^2 = 1,036; \quad S_{\text{ад}} = 3,68; \quad F = S_{\text{ад}}^2 / S_y^2 = 3,56;$$

Для числа степеней свободы дисперсий воспроизводимости $f_1 = 6$ и адекватности $f_2 = 18$ табличное значение критерия Фишера $t_{\tau 0}(6, 18) = 4$ и $F < F_{\tau 0}(6, 18)$. Аналогичный анализ был проделан и для уравнения (2).

Оптимизация свойств латекса проводилась по алгоритму Спиндлера Хамсоура [4]. Для исключения локального результата поиск проводился с различных начальных точек. В качестве критерия оптимальности был выбран показатель, характеризующий прочность отслаивания (Y_1), с ограничением на относительное изменение величины частиц (Y_2). В результате был получен оптимальный состав рецептуры латекса

$$Z_1^{\text{opt}} = 0,39 \text{ вес. } \%; \quad Z_2^{\text{opt}} = 0,588 \text{ вес. } \%; \quad Z_3^{\text{opt}} = 0,396 \text{ вес. } \%;$$

$$Z_4^{\text{opt}} = 0,406 \text{ вес. } \%; \quad Y_1 = 9,305 \text{ Кн/м}; \quad Y_2 = 50,7 \%. \quad (3)$$

Как показывают расчеты, изменение прочности отслаивания (Y_1) в зависимости от содержания метакриловой кислоты, малеинового ангидрида и смолы 101 имеет нелинейный характер и проходит через минимум, а относительное изменение величины частиц проходит через максимум.

При содержании метакриловой кислоты в пределах 0,28—0,32, малеинового ангидрида—0,42—0,47, смолы—101—0,54—0,56 в. ч. прочность отслаивания и показатель относительного изменения величины частиц ухудшаются (рис. 1, 2). Изменение содержания эпоксидной смолы от 0,2 до 0,4 в ч. приводит к увеличению прочности отслаивания.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены закономерности изменения свойств карбоксилсодержащих латексных сополимеров хлоропрена и определен его оптимальный состав, обеспечивающий получение полимеров с улучшенным комплексом свойств.

Экспериментальная часть

Синтез латекса осуществлялся методом эмульсионной полимеризации в двухтубусной круглодонной колбе в присутствии воздуха. Эмульсию сомономеров получали интенсивным перемешиванием водной и углеводородной фаз, изготовленных из компонентов, входящих в состав рецептуры. Углеводородная фаза представляет собой раствор смол, регулятора и двух массовых частей (на 100 м. ч. мономера) канифоли в хлоропрене. Малеиновый ангидрид, метакриловую кислоту добавляли в водную фазу, содержащую эмульгатор. В качестве эмульгатора использован алкилсульфонат натрия (Е-30) в количестве 2,2 м. ч., регулятора полимерной цепи—диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) в количестве 0,7 м. ч., а инициатора—персульфат калия в количестве 0,3 м. ч. на 100 м. ч. хлоропрена. Процесс полимеризации проводили при $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Готовый латекс стабилизировали 30% водной дисперсией антиоксиданта НГ-22—46 и подщелачивали триэтаноламином до рН латекса 7—8.

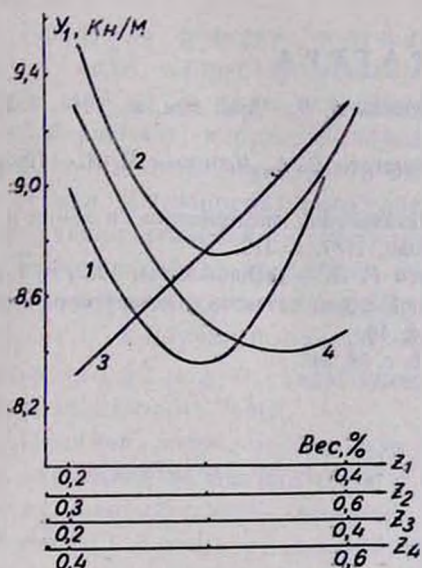


Рис. 1. Зависимость прочности от сдвинания латекса от состава рецептуры: 1 — Z_1 —var, Z_2, Z_3, Z_4 —const; 2 — Z_2 —var, Z_1, Z_3, Z_4 —const; 3 — Z_3 —var, Z_1, Z_2, Z_4 —const; 4 — Z_4 —var, Z_1, Z_2, Z_3 —const.

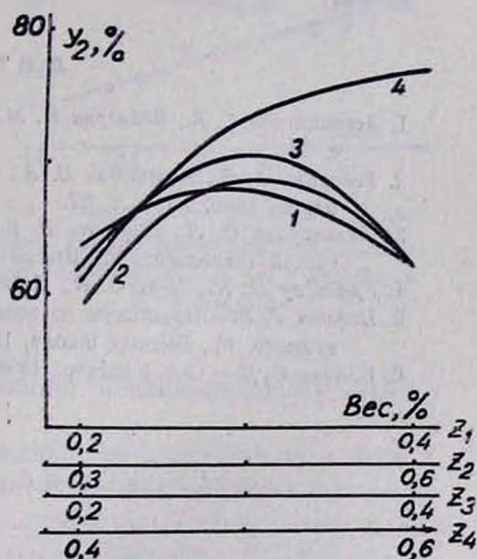


Рис. 2. Зависимость относительного изменения величины частиц от состава рецептуры: 1 — Z_1 —var; Z_2, Z_3, Z_4 —const; 2 — Z_2 —var, Z_1, Z_3, Z_4 —const; 3 — Z_3 —var, Z_1, Z_2, Z_4 —const; 4 — Z_4 —var, Z_1, Z_2, Z_3 —const.

Свойства латексов оценивались известными методами [5]. Размер латексных частиц определялся методом светорассеивания [6].

ՀԱՐՈՐՔԱՆԻ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՕՊՏԻՄԱՑՈՒՄԸ

Ձ. Բ. ՆԱՐԱՆՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՍՈՂՈՄՅԱՆ, Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՅԱՆ, Բ. Գ. ԼԱԼԱՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ Ե Ն. Բ. ՄՈՒՍԱՅԻՅԱՆ

Փորձի մաթեմատիկական պլանավորման ապարատի կիրառմամբ ուսումնասիրված է բլորոպրենի մալեինաթթվի անհիդրիդի համապոլիմերային լա-

տեքսի շխթայի բաղադրությունը: Գտնված է բաղադրամասերի օպտիմալ կազմը, որը ապահովում է սոսնձման բարձր ամրություն մասնիկների մեծության հարաբերական փոփոխության սահմանափակման պայմաններում:

SYNTHESIS, STUDY OF PROPERTIES AND OPTIMIZATION OF CARBOXYL-CONTAINING COPOLYMER CHLOROPRENE LATEX COMPOSITION

Z. T. NALBANDIAN, V. A. KOSTANDIAN, A. A. SOGHOMONIAN,
G. T. MARTIROSIAN, L. A. KHACHATRIAN, R. G. LALAIAN
A. V. MAKARIAN and N. R. MUSSAELIAN

The formation of latex of chloroprene copolymer with maleic anhydride has been studied using experiment planning mathematical device. Optimum of component composition providing maximum of peeling strength with restriction on relative changes of particle size has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аствацатрян С. А., Бейлерян Н. М., Геворкян А. В.— Арм. хім. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 30.
2. Геворкян А. В., Костандян В. А., Аствацатрян С. А., Чебышян М. А.— Пром. Арменин, 1986, № 4, с. 27.
3. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.— Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, М., Высшая школа, 1987, с. 319.
4. Spendley D. N., Hext G. R., Himsworth F. R.— Technometrics, 1962, v. 4, p. 441.
5. Нейман Р. Э.— Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. М., Высшая школа, 1972, с. 46.
6. Слоним И. Я.— Опт. и спектр., 1960, № 8, с. 98, 243.

Армянский химический журнал. т. 42, № 5, стр. 322—326 (1989 г.)

УДК 678.763.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРЕНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ И РОДАНИДОМ КАЛИЯ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Г. В. ЕСАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 1986

Исследовано взаимодействие эпоксида полихлоропрена с тиомочевинной и роданидом калия и получены полимеры, содержащие 2-аминотиазольную и α -роданкетоновую группы.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. 8.

Известно, что низкомолекулярные хлороксираны реагируют с тиоамидами, образуя тиазолные соединения [1—3], а с роданидом калия— α -роданкетоны [4].