ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ СМЕСЕВЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ЛАТЕКСНОЙ ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ ПРИ СОЗДАНИИ ЭЛАСТОПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Саодат Ходжаева
Базовый докторант Ташкентского института текстильной и легкой промышленности

Абдусаттар Ибрагимов
Доктор технический наук (DSc) Ташкентского института текстильной и легкой промышленности

Сардорбек Каримов
Доктор философии по химическим наукам (PhD), Ташкентского института текстильной и легкой промышленности

АННОТАЦИЯ

Для заготовки разного рода и ассортимента обувных изделий и их комплектующих деталей все чаще находят применения широкий набор клеевых композиций с участием термопластичных (со)полимеров - синтетического (искусственного) и природного (натурального) происхождения. Рассмотрены закономерности эффективных способов компаундирования синтеза кожеподобных латексов и клеевых герметик материалов на основе эмульсионных каучуков для упрочнения связей комплектующих деталей обуви при формовании готового товара. Приведены результаты физико-химических исследований полифункциональных эластополимеров с олигомерными соединениями полиолефинов путем осуществления механизмов совместной модификации в присутствии акриловых мономеров и их производных. Изучено структурообразования и строение макромолекулярных звеньев, и вероятность расположения растущих радикалов с образованием активных центров за счет распада электронов между химическими связями подвижных атомов.

Ключевые слова: каучук; связующая добавка; мономер; термопласт; модификация; клеевая композиция; эмульсия; латекс; эластополимер; формование обуви.

ORIENTATION EFFECT OF MIXED THERMOPLASTIC WATER-DISPERSION COPOLYMERS BASED ON LATEX-BASED EMULSION RUBBERS IN THE CREATION OF ELASTOPOLYMER ADHESIVE COMPOSITIONS

Saodat Khodjaeva
Doctoral student of Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Abdusattar Ibragimov
Doctor of Technical Sciences (DSc) of Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Sardorbek Karimov

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

Doctor of Philosophy in Chemical Sciences (PhD), Tashkent Institute of Textile and Light Industry

ABSTRACT

A wide range of adhesive compositions with the participation of thermoplastic (co) polymers of synthetic (artificial) and natural (natural) origin are increasingly being used for the procurement of various types and assortments of footwear and their component parts. Regularities of effective methods of compounding the synthesis of leather-like latexes and adhesive sealant of materials based on emulsion rubbers for strengthening the bonds of component parts of shoes during the molding of finished goods are considered. The results of physicochemical studies of polyfunctional elastopolymers with oligomeric polyolefin compounds by means of joint modification mechanisms in the presence of acrylic monomers and their derivatives are presented. The structure formation and structure of macromolecular units and the probable arrangement of growing radicals with the formation of active centers due to the decay of electrons between the chemical bonds of mobile atoms have been studied.

Keywords: rubber; binder additive; monomer; thermoplastic; modification; glue composition; emulsion; latex; elastopolymer; shoe molding.

ВВЕДЕНИЕ

В нынешнем этапе бурного развития информационных технологий во всем мире все чаще и активно внедряются инновационные идеи, по широкому кругу целенаправленно осваиваются результативные научно-технические решения, эффективные разработки комплексной организации современной методики кластерной основе организации труда. Важным составляющим инструментом и основополагающим фактором, обеспечивающие цикл подъема производства в индустрии экономики являются человеческий фактор и его интеллектуальный потенциал, осуществляющий планированию и организацию ритмичного и стабильного функционирования ключевых подразделений всех звеньев отраслей промышленности и хозяйственной деятельности общества в целом. Быстрого роста темпы ускорения набирают обороты возведения новых промышленных объектов с развитой инфраструктурой, комфортабельным сервисным обслуживанием. Интенсивно трансформируются локальные цифровые инновационные решения и перспективные прогрессивные технологии, все шире распространяются совместный передовой опыт ученых и специалистов разных профессий во всех сегментах и смежных отраслях промышленности экономики страны.

Реальным позитивным импульсом в плане научной организации труда и усиления потенциальной стабильности в сфере экономики и бизнеса стали сохранения рабочих мест и стимулирования трудовых коллективов в малых и крупных предприятиях на базе ключевых комплексов хозяйствования. Разработанные инновационные идеи и научно-технические решения послужили дорожной карты и путеводителям с решительным шагом для продуктивного и дальнейшего действия на пути восстановления и регенерации финансово-хозяйственного сектора всего общества. Переходные этапы трудностей и минимизировать потерь, в рамках детальной, предметной потенциальной поддержки надежного функционирования приоритетных направлений науки и образования, все цели ориентированы на воссоздание эффективных и благоприятных условий для обеспечения

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

нормальной жизнедеятельности интеллекта и формировавшихся высококвалифицированных кадровых специалистов в русле реализации программных реформ по локализации производства и обеспечения цикла импортозамещения. Несмотря на трудностях в последнее пять лет в нашей республике освоено множество новых мощностей производственных объектов на базе хозяйствующих субъектов, статусом на кластерной основе. С новым началом реформирования целевых госпрограмм по социально-экономическому развитию страны в современном стиле осваиваются гибкие механизмы осуществления результативных трансформационных идеи и инновационные разработки во всех звеньев сферы деятельности отраслей: химической, нефтегазовой, текстильной, электротехнической, аграрной промышленности, металлургии, машиностроении, медицины, строительной индустрии и др. [1,2].

2020 год был своего рода самым тяжелым и весьма сложным в истории человечества и в мировом цивилизации общества в связи с массовой эпидемиологической обстановкой в период пандемии. Но, несмотря на определенных трудностей и благодаря своевременного осуществления положительных сдвигов в русле коренного преобразования по социально-экономическому развитию страны в целом, а также за счет заблаговременно принятых решительных действий руководства, в большинство сегментов хозяйствующих субъектов все-таки, сохранены стабильное и ритмичное функционирование предприятий в разных сферах производства. Перечень объектов социальной инфраструктуры получили достойную оценку со стороны всемирных международных организаций. В истекший период в химической отрасли промышленности введены в строй ряд комплексов по производству аммиака, карбамида и азотной кислоты в АО «Навоиазот», установки по выпуску сжиженного газа на Мубарекском, Газлийском и Шуртанском нефтедобывающих предприятиях. В рамках осуществления структурных преобразований и реструктуризации в сфере экономики намечаются ускорение трансформации государственных компаний. В частности к 2021 году предстоит провести трансформацию 32 крупных предприятий отраслей стратегического значения. Важное направление структурных реформ – сокращение присутствия государства в экономике. В целом число предприятий с государственным участием в ближайшие два года сократится не менее чем в 3 раза. Необходимо создать свободную конкурентную среду на товарном и финансовом рынках, а также равные возможности для доступа предпринимателей к сырьевым ресурсам. Согласно исследованиям Гарвардского университета, наша страна имеет все возможности и относительные преимущества в производстве промышленных товаров более 50 наименований. Имеются благоприятные возможности, источников сырьевых и энергетических ресурсов. Созданы все необходимые условия для стабильного функционирования таких ключевых отраслей как нефтехимическая, металлургическая, машиностроительная, электротехническая, фармацевтическая, строительная, текстильная, кожевенно-обувная, пищевая промышленность. Принимается меры для поддержки инициатив частного сектора и новых проектов, развития кооперации в разных сферах общественного строя. В целом на предстоящий год ожидается освоение инвестиции на сумму 23 млрд. долл. В результате в 2021 году будет введено в эксплуатацию 226 крупных промышленных и инфраструктурных объектов. Намечен запуск двух крупных гидрометаллургических объектов на Навоийском и Алмалыкском горно-металлургических комбинатах по переработке техногенных отходов. Также по всей стране будут построены

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

сотни мощностей по выпуску текстильной, строительной, кожевенно-обувной, пищевой и фармацевтической продукции [3].

В современном бурном развитии цифровых нанотехнологий и коммуникационных связей в разных сферах экономики и отраслях промышленности все шире, активно и целесообразно внедряются высокорентабельные, инновационные идеи с последним достижениям науки-техники, основываясь новшества передового опыта, ноу-хау - в рамках освоения эффективных кластерных методик. Целенаправленно ведутся результативные наукоемкие разработки, способствующие к достижению благоприятной возможности по рациональному использованию продуктивных способов переработки доступных сырьевых источников природных ресурсов, позволяющие энергосбережению и рентабельность предприятий. На рынке обуви потребительский спрос постоянно растет. Со стороны товаропроизводителей основное внимание уделяются на выпуск готовых изделий, отличающихся высокой комфортностью, легкостью, удобной при ношении с приятным внешним видом. В тоже время готовые изделия с низкой себестоимостью получают среди населения наибольшее предпочтения [4].

- Краткое описание отражения проблематики исследования в науке. В межмолекулярном взаимодействии способность макромолекул к ориентации действию полей направленного усилия используется при изготовлении волокон и плёнок, а резкое изменения физико-механических свойств в малых количествах реагентов наблюдается при вулканизации каучуков, дубление кожи [5-10]. Среди известных способов синтеза термоэластопластов [11] (ТЭП) нами опробован метод прививочной сополимеризации макромолекулы эластомера с мономером термопластичного полимера [12]. В качестве полимерной основы эластомерного продукта использованы разные марки каучуков синтетического происхождения: СКИ-3 (полиизопрен); СКС-30 (бутадиен-стирольный); СКН (бутадиен-нитрильный), которые в состоянии расплава введены в состав реакционной смеси последовательно со связующим мономером – *н*-бутиловым эфиром метакриловой кислоты (бутилметакрилат - БМА) инициированные в присутствии радикальных инициаторов – динитрилового эфира азобисизомасляной кислоты (ДАК) в среде органического растворителя – ксилола [13].

МЕТОДОЛОГИЯ

- Краткая характеристика актуальности и значимости области исследования**.** В цикле производства заготовки полимерной обуви и их комплектующих деталей, решения комплексных приоритетных вопросов связанных с импортозамещением и освоением кластерного метода внедрения наукоемких цифровых технологий имеют первостепенные значения. Трансформация инновационных идей и научные разработки по освоению передового опыта требуют объединить совместных усилий ученых и специалистов разных профессий и сфер деятельности вместе с предпринимательскими структурами активизировать выполнения программы локализации. В частности в рамках локальной дислокации достижений науки и техники роль проводимых исследований в целях обеспечения доступного сырья, в т.ч. полимерными материалами, клеевым композициям, герметикам и комплектующим добавкам обувных предприятий становятся еще актуальной.

- Постановка цели исследования (гипотезы проблемных вопросов).

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

- установления доступных и альтернативных разновидностей природных источников сырья-компонентов и энергоресурсов среди имеющих на базе крупных химических предприятий и выпускаемых в нефте- и газо-химических комплексах республики;

- в зависимости от реакционной способности и взаимосовместимостью по отношению изменения физико-химических параметров, характера и условий процессов синтеза осуществить разработку эффективных способов целевого и рационального использования вторичных ресурсов, сопутствующих газообразных веществ в нефтегазовом секторе экономики страны;

- подобрать разновидностей полифункциональных мономеров и каучуков, вспомогательных компонентов и ингредиентов, отличающихся с реакционной способностью и взаимосовместимостью с другими добавками в составе клеевых эластомерных смесей;

- синтез термопластичных сополимеров, получение кожевенно-обувных материалов (герметик-клеев) на основе созданных эластополимерных композиций с использованием водных дисперсий эмульсионных каучуков и эфиров акриловых кислот и их производных;

- получение гомогенных смесь полимеров, не уступающих известных аналогов в виде клеевых эмульсий и/или суспензий с участием полифункциональных соединений в присутствии полиолефинов, представляющий большой практический интерес в сфере производства обуви;

- решения часть приоритетных вопросов импортозамещения (готовой продукции, основного сырья, вспомогательных полуфабрикатов) для кожевенно-обувной отрасли промышленности;

- разработка научно-обоснованную рекомендацию по основным направлениям получения источников сырья для синтеза клеевых латексных сополимеров каучуков, резин и комбинаций их с термопластами – эластополимерных композиций;

- обеспечения сохранения и укрепления стабильности межгосударственных отношений и ведения механизмов свободной торговли, а также сокращения доли импорта по отношению объемов выпускаемой продукции.

Достичь повышенного уровня деформационно-прочностных показателей клеевых смесь композиций на основе водных дисперсий латексов термопластичных резин с полиолефинами представлялось большого практического интереса для получения модифицированных комплектующих деталей обуви [14]. Сформулированы и научно-обоснованы теоретические аспекты реакционной способности исходных компонентов и ингредиентов, приняты для уточнения требования к синтезированным сополимерам и их макромолекулярным характеристикам по отношении состава реакционной смеси и расположения, первичных мономерных звеньев. В процессах привитой сшивки и при формировании структурообразования смесей эластополимерных композиций важную функцию выполняют активные добавки – модификаторы в составе с элемент органическими активными группами и совокупностью комплекса внешних факторов.

Задачей исследования являются определение оптимальных значений кинетических параметров с установлением значений скоростью сополимеризации от соотношения компонентов, влияние температуры на изменения молекулярной массы, порядков реакции по мономеру, инициатору, предельно возможных допустимых величин степень и эффективность прививки. В рамках обеспечения качественными полуфабрикатами и

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

сырьевыми ресурсами производственных предприятий, а также в целях импортозамещения и сокращения вывоза товаров первой необходимости и увеличения объемов экспортно-ориентированной продукции, ведущими фирмами и компаниями совместно с учеными и специалистами разных отраслей и сферы деятельности, налаживаются тесные контакты, взаимовыгодные связи. Более сплоченно укрепляются интеграционные и профессиональные их отношения, ведутся активные масштабные преобразования в русле обновления общества в целом. Параллельно с количественным ростом чисел новых вновь созданных объектов с товаропроизводителями увеличиваются и объем контрактных соглашений на поставку товаров, ускоряется выполнение договорных обязательств в направлении расширения торгово-экономических связей и дальнейшее развития плодотворного сотрудничества, основанные, комплексного освоения кластерного метода серийного выпуска обувных изделий с высоким качеством.

Экспериментально установлено повышенные деформационно-прочностные и дисперсно-реологические свойства полученных клеевых латексных ТЭП сополимеров эмульсионных каучуков с эфирами акриловых кислот и их производных, в частности с *н*-бутилметакрилатом (БМА), где выбор соответствующего механизма реакции взаимодействия имеет первостепенное значение. Так, среди известных способов синтеза сополимеров при создании клеевых ТЭП композиций нами опробован метод, механизм цепной реакции которого основано привитой сополимеризации макромолекулы эластомера с мономером термопластичного полимера по известной схеме радикального инициирования растущих радикалов с образованием активных центров между реагирующими компонентами. Рассмотрены результаты исследования специфики эффективной устойчивости реологических и коллоидно-химических свойств современных дисперсных полимерных материалов, используемых для клеевой комплектации деталей обуви в инициирующей системе каучук+мономер+растворитель. Показана достоверность возможности регулирования состава созданных эмульсионных эластополимерных композиций за счет прочного монолитного структурообразования в межмолекулярных слоях модификации связующих добавков. Обоснованы теоретические аспекты достижения формирования роста цепи, усиление реакционной способности компонентов, позволяющие в значительной мере обеспечить повышению степени когезии и полифункциональности элементарных звеньев в макромолекулярной цепочке узловых участков синтезируемых термопластичных сополимеров.

- Обозначение используемой методологии, методов, процедур связаны с проведением научно-изыскательных работ по использованию местных сырьевых ресурсов в целях создании эластополимерных смесевых композиций для обуви с последующим формованием клеевых латексных слоистых материалов в качестве закрепляющих герметикой комплектов деталей готовых изделий. Процесс получения синтетических порошкообразных полимерных материалов, в частности, антифрикционных покрытий на основе сред водных дисперсий эмульсионных акриловых каучуков, инициированные в гомогенной системы фаз с участием термопластичных сополимеров - эфиров (мет)акриловых кислот и их производных протекают параллельно с гомополимеризацией, где происходят реакции взаимодействия, сопровождающейся побочными явлениями, связанные с сополимеризацией, механизмы

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

которых в наглядном образом свидетельствуют о преимуществах, способствующие с образованием привитого и блок-сополимеров.

Достоинство способа эмульсионной (со)полимеризации заключается в том, что, процесс инициирования можно проводит при разных градиентов и режимов температурных интервалов, отличающийся простотой, экономичностью технологий с высоким выходом конечного продукта, а также имеющейся возможностью осуществления процессов сшивки макромолекул при высоких температур (50^oC и более – «горячая» полимеризация), и при пониженных условиях - 5^oC – «холодная» полимеризация.

Физико-химические свойства и технико-эксплуатационные показатели клеевых полимерных материалов, особенно, при использовании для основного крепления деталей верха и низа обуви меняются в широких пределах диапазон градиентов, допустимые значения которых могут быть заранее отрегулированы в зависимости от варьирования содержания исходных компонентов в составе смеси, а также условиями термообработки и режимов литья [15].

Смеси полимеров эмульсионных каучуков в виде водных дисперсий латексных смол с участием изопренового (СКИ-3), бутадиен-стирольного (СКС-30 или маслонаполненные - СКС-30АРКМ-15) и бутадиен-нитрильного (СКН) разной модификации, не требуют специальной пластикации [16]. В составе реакционной смеси предельное допустимое содержание эластомерного продукта достигает до 30%, способствующие повышению упругой эластичности и ударной вязкости клеевых композитов. Причем, эластомерные матки хорошо смешиваются с различными ингредиентами резиновых смесей, а также коагулируя, сравнительно лучше совмещаются с другими наиболее распространенными типами каучуками общего назначения (полибутадиеновыми – типа СКД и полиизопреном - СКИ).

В межмолекулярном взаимодействии благодаря двухфазной структуре смеси полифункциональных соединений вводимые ингредиенты и компоненты концентрируются на границе раздела фаз элементарных звеньев каучуковой глобулы, в которых имеются большее сродство по отношению активностей подвижных активных центров растущих радикалов. При этом элементарные частицы с наименьшим размером под действием центробежных сил и градиентов температуры чаще сталкиваются между собой, объединяя, укрупняются по масштабу и объемному весу.

При создании эластополимерных клеевых композиционных материалов на основе эмульсий и водных растворов (со)полимеров термопластичных резин (латексов) путем введения необходимых вспомогательных ингредиентов (пластификаторы, наполнители, красители, противостарители и др.) важным является учет реакционной совместимости согласно сродством компонентов (растворимость, смачивание и т.п.) к вводимым продуктам в составе смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Периодичность ход эксперимента и получения результатов. В состав реакционной смеси полимеров для приготовления водных дисперсий латексов входят различные порошкообразные продукты – стабилизирующие добавки и красители, которые в совокупности при длительном перемешивании коагулируется. Размер частиц дисперсной фазы в составе латексах в виде эмульсий и/или суспензий могут достигать в пределах

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

0,02÷0,2 *мкм*, в зависимости от концентрации коагулянта и природы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В экспериментах при получении клеевых латексных ТЭП сополимеров на основе водных дисперсий эмульсионных акриловых каучуков нами опробован метод привитой сополимеризации эластомеров с мономером и применяли смесь термопластичных полимеров. В качестве связующего мономерного продукта использована гомогенная система с участием – *н*-бутилметакрилатом (БМА) в среде органического растворителя (ксилол), инициированные с динитриловом эфиром азобисизомасляной кислоты (ДАК).

Исследована зависимость влияние природы каучука на выход смесь сополимеров а от природы каучука (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода сополимера от природы каучука в следующих условиях синтеза: температура – t = 60^{o}*C;* время – τ = 4 часа

№№ смеси	Наименование и количество компонентов				Выход сополимера	
	Каучук	БМА, г	ДАК, %	Ксилол, г	Г	%
1	СКИ	8,95	2	86,4	15,3	64
2	СКС-30	8,95	2	86,4	12,7	58
3	СКН-26	8,95	2	86,4	16,8	70
4	СКН-40	8,95	2	86,4	17,0	71

Выход сополимерных смесь продуктов синтеза увеличивается в ряду каучуков СКИ-3<СКС-30<СКН-26<СКН-40.

Для установления образования сополимера проведены ИК-спектроскопические исследования. В ИК - спектров исходных полимеров и полученных сополимеров обнаружены характеристические полосы поглощений (рис. 1).

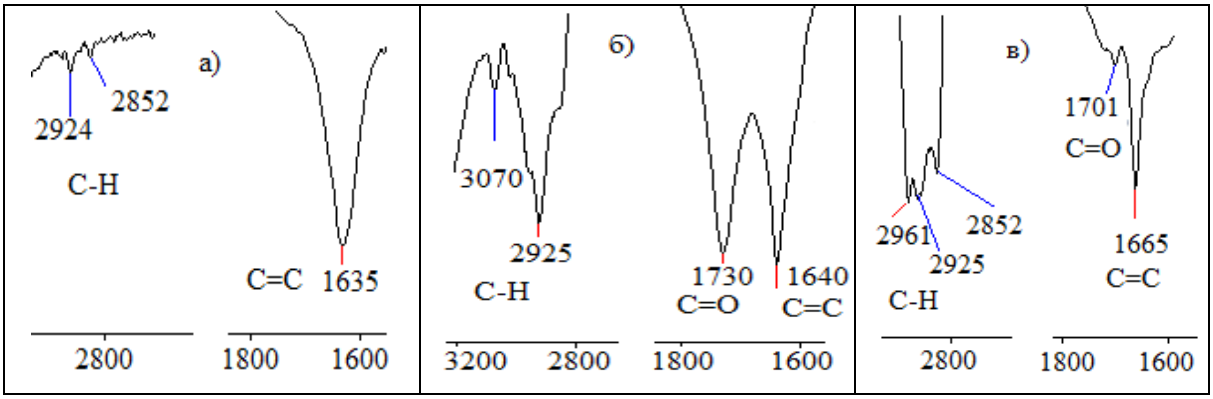


Рис. 1. Фрагменты ИК – спектров: исходного каучука марки СКИ-3 (*а*); совместной клеевой композиции на основе привитых латексных сополимеров с участием смесей СКИ-3-БМА (*б*) и СКС-30-БМА (*в*).

Экспериментальные результаты физико-химических исследований сравнивались, сопоставив со стандартными из литературных источников и справочных данных (табл. 2).

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

Таблица 2

Частоты ($см^{-1}$) полос поглощений в ИК-спектрах сополимеров каучука с БМА

СКИ-3		Сополимер СКИ-3:БМА		СКС-30		Сополимер СКС-30:БМА	
Полоса поглоще-ния (интенсивность)	Отнесение	Полоса поглоще-ния (интенсивность)	Отнесение	Полоса поглоще-ния (интенсивность)	Отнесение	Полоса поглоще-ния (интенсивность)	Отнесение
3445 (с)	ν_{C-H}	3443 (с)	ν_{C-H}	3443 (с)	ν_{C-H}		
		3070 (сл)	$\nu_{=C-H}$	3081 (сл)	$\nu_{=C-H}$	3037 (сл)	$\nu_{=C-H}$
						2961 (с)	ν_{CH_3}
2924 (ср)	ν_{CH_2}	2925 (с)	ν_{CH_2}	2924 (сл)	ν_{CH_2}	2924 (с)	ν_{CH_2}
2852 (сл)	ν_{CH_2}	2852 (сл)	ν_{CH_2}	2852 (сл)	ν_{CH_2}	2852 (ср)	ν_{CH_2}
						2727 (сл)	$\nu_{C(O)-H}$
		1730 (с)	$\nu_{C=O}$			1701 (сл)	$\nu_{C=O}$
1635 (ср)	$\nu_{C=C}$	1640 (ср)	$\nu_{C=C}$	1636 (ср)	$\nu_{C=C}$	1655 (ср)	$\nu_{C=C}$
		1491 (сл)	δ_{CH_3}				
		1453 (ср)	δ_{CH_2}	1472 (сл)	δ_{CH_2}	1449 (с)	δ_{CH_2}
		1418 (сл)	$\delta_{=C-H}$	1416 (сл)	$\delta_{=C-H}$		
		1382 (сл)	δ_{C-H}			1376 (ср)	δ_{C-H}
		1273 (сл)	δ_{C-H}			1310 (сл)	δ_{C-H}
		1242 (сл)	δ_{C-H}			1242 (сл)	δ_{C-H}
		1154 (сл)	δ_{C-O}			1129 (сл)	δ_{C-O}
		1066 (сл)	δ_{C-O}			1088 (ср)	δ_{C-O}
						1038 (сл)	δ_{C-O}
		996 (ср)	δ_{C-O}			1007 (сл)	δ_{C-O}
		971 (сл)	δ_{C-O}			929 (сл)	
		910 (ср)	$\delta_{HC=CH}$	906 (сл)	$\delta_{HC=CH}$	887 (сл)	$\delta_{HC=CH}$
						836 (с)	$\delta_{HC=CH}$
		760 (ср)	$\nu_{HC=CH}$	761 (сл)	$\nu_{HC=CH}$	743 (ср)	$\nu_{HC=CH}$
733 (ср)	$\nu_{HC=CH}$	701 (ср)	$\nu_{HC=CH}$				
587 (сл)	$\nu_{HC=CH}$	548 (сл)	$\nu_{HC=CH}$	576 (сл)	$\nu_{HC=CH}$	571 (ср)	$\nu_{HC=CH}$

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

Из анализа данных ИК-спектров каучука и сополимеров можно сделать следующие обобщения:

1) В сополимерах полос поглощения гораздо больше, чем в каучуках. В сополимерах появляются новые полосы поглощений, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей акрилового мономера.

2) Валентные колебания $C-H$ связей в каучуках имеют слабую интенсивность, в сополимерах их интенсивность увеличивается, что свидетельствует об увеличении относительного содержания таких связей.

3) Интенсивность валентных колебаний $C=C$ связей в сополимере не уменьшается по сравнению интенсивности этих связей в каучуке. Значить, в процессе сополимеризации не участвуют двойные связи каучука, и соответственно образуется растворимый продукт.

Таким образом, ИК - спектроскопические исследования подтверждают образования сополимера при взаимодействии каучука с БМА. В продукте их взаимодействия обнаруживаются полосы поглощений характеристических валентных и деформационных колебаний связей обоих полимеров.

Состав, структура полимеров и свойства получаемых полимерных материалов неразрывно связаны с кинетическими закономерностями полимеризации. При кинетических исследованиях нами принята упрощенная схема – радикальная полимеризация акрилового мономера в присутствии эластомера с помощью радикального термоинициатора. Кинетика сополимеризации исследована дилатометрическим методом, основанным на уменьшении объема реакционной массы в процессе полимеризации. Определение порядков скоростей реакций произведены при конверсии до 10-15%, когда зависимость скорости полимеризации со временем имеет прямолинейный характер. Сополимеризация СКИ-3, СКС-30, СКН-26 и СКН-40 с БМА исследована в среде толуола в присутствии ДАК.

Судя по рисункам 2-4 зависимость конверсии при сополимеризации как от концентрации БМА, так и от концентрации ДАК при малых знаниях конверсии имеет линейный характер. Это дает возможность определения порядков реакций.

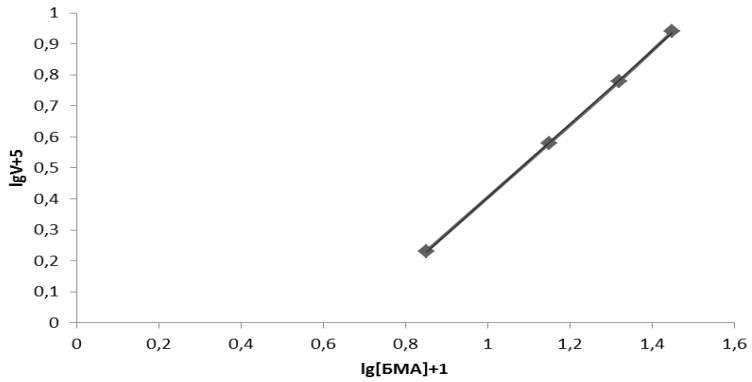


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации в системе СКИ-3-БМА от концентрации мономера ([ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л; T=333K; tgα=1,25)

Определена скорость сополимеризации в системах «СКИ – БМА – ДАК» (рис. 2-5), «СКС-30 – АК – ПК» (рис. 6-8), «СКН-26 – БМА – ДАК» (рис. 9-11) и «СКН-40 – БМА – ДАК» (рис. 12-14). По логарифмическим зависимостям скорости сополимеризации от

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

концентрации мономера, инициатора и температуры рассчитаны порядки реакций по компонентам и энергия активации процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ

Порядок реакции по БМА при его сополимеризации с СКИ-3 равен 1,25. Эта величина несколько выше, чем в случае радикальной полимеризации Полиизопрен может вступить во взаимодействие с инициатором и молекулой мономера за счет образования π-комплексов. Вероятность такого взаимодействия небольшая, с другой стороны это взаимодействие приводит к некоторому завышению порядка по мономеру. Порядок реакции по инициатору - ДАК оказалось равной 0,5, что соответствует теории радикальной полимеризации с бимолекулярным обрывом растущих цепей.

Энергия активации сополимеризации СКИ-3-БМА, найденная по зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины температуры равна 78,5 кДж/моль, что соответствует обычному значению процессов радикальной полимеризации (рис. 3).

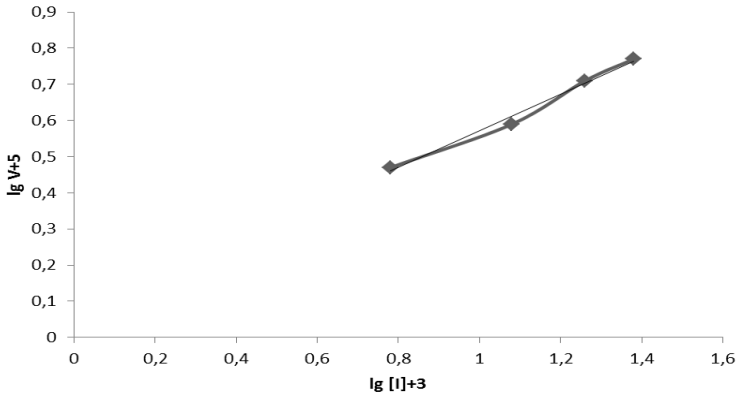


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации СКИ-3-БМА от концентрации ДАК ([БМА]=1,41 моль/л; Т=333К; tgα=0,5)

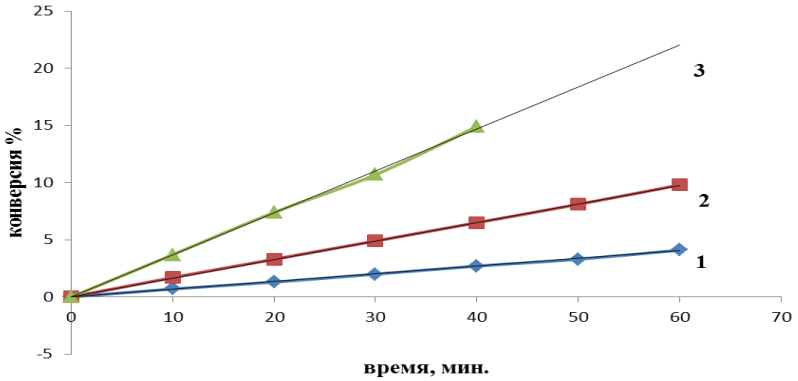


Рис. 4. Зависимость конверсии сополимера СКИ-3-БМА от температуры: 1) 323К; 2) 333К; 3) 343К ([БМА]=1,41; [ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л)

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

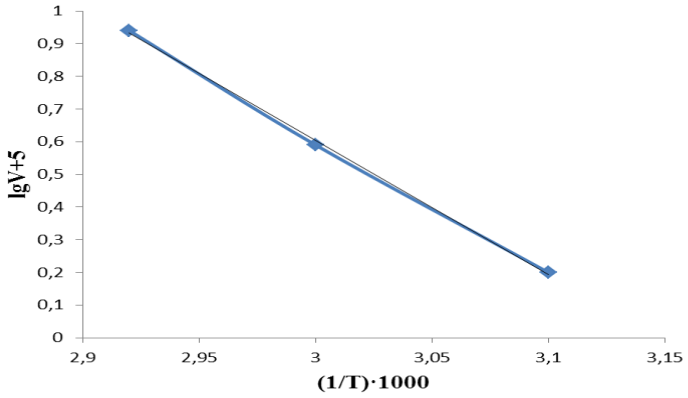


Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации СКИ-3-БМА от обратной величины температуры ([БМА]=1,41; [ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л)

В случае сополимеризации СКС-30 количество π-связей гораздо больше, они имеются в основной и в боковой цепи. Вероятность образования π-комплексов при его взаимодействии с молекулой инициатора и мономера соответственно больше. Отсюда и более высокое значение порядка реакции по мономеру – 1,4 (рис. 6).

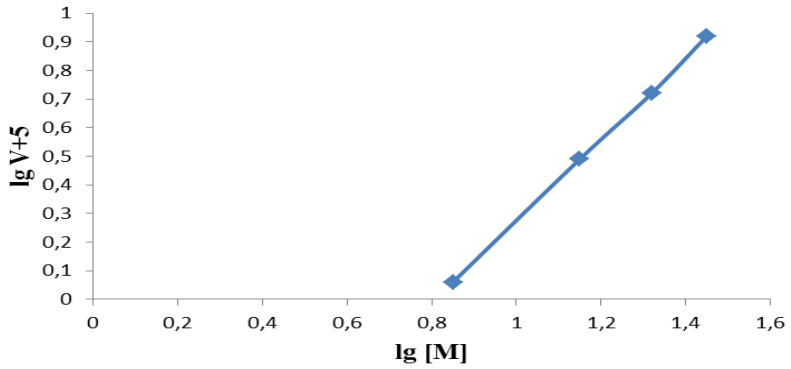


Рис. 6. Зависимость скорости сополимеризации СКС-30-БМА от концентрации мономера ([ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л; T=333K; tgα=1,4)

Порядок реакции сополимеризации СКС-30-БМА (0,53) соответствует величине для случая бимолекулярного обрыва растущих цепей при радикальной полимеризации (рис. 7).

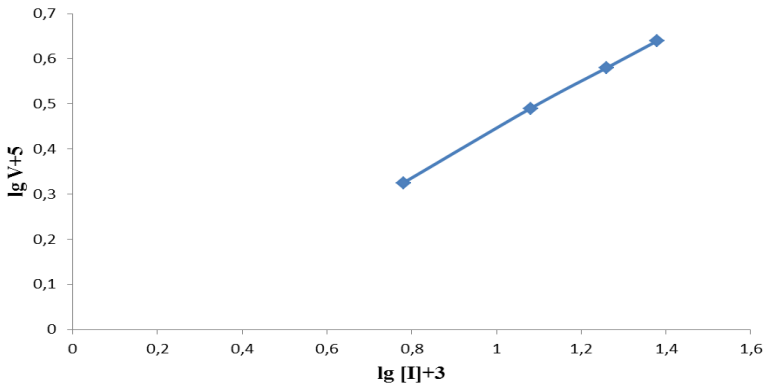


Рис. 7. Зависимость скорости сополимеризации СКС-30-БМА от концентрации ДАК ([БМА]=1,41 моль/л; T=333K; tgα=0,53)

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

Энергия активации сополимеризации СКС-БМА оказалось более высокой (87,3 кДж/моль), чем в предыдущем случае (рис. 8). Видимо, здесь сказывается влияние пространственных факторов бензольного кольца.

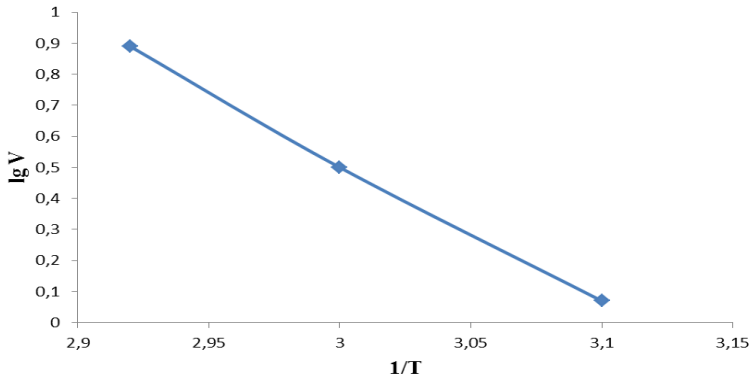


Рис. 8. Зависимость скорости сополимеризации СКС-30-БМА от обратной величины температуры ([БМА]=1,41; [ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л)

При сополимеризации СКН-БМА порядок по мономеру (рис. 9, 12) и инициатору (рис. 10, 13), энергия активации процесса (рис. 16, 19) более существенно отличаются от принятых значений для радикальной полимеризации. При сополимеризации СКН-26-БМА порядок по БМА оказался равным 1,5 (рис. 14), а порядок по ДАК – 0,6 (рис. 15).

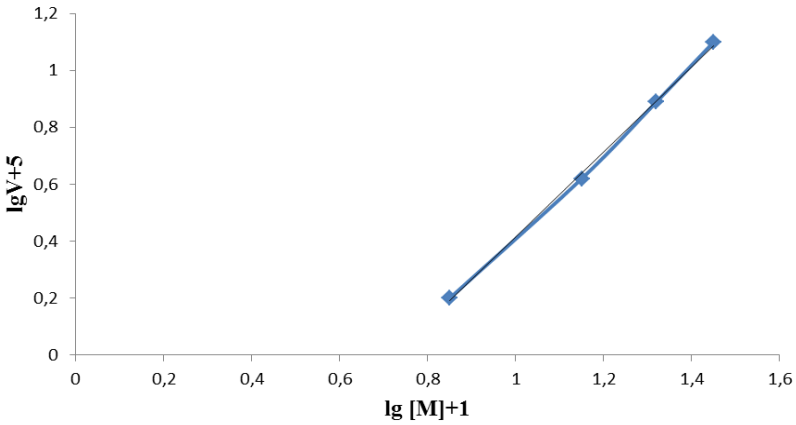


Рис. 9. Зависимость скорости сополимеризации СКН-26-БМА от концентрации мономера ([ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л; T=333K; tgα=1,5)

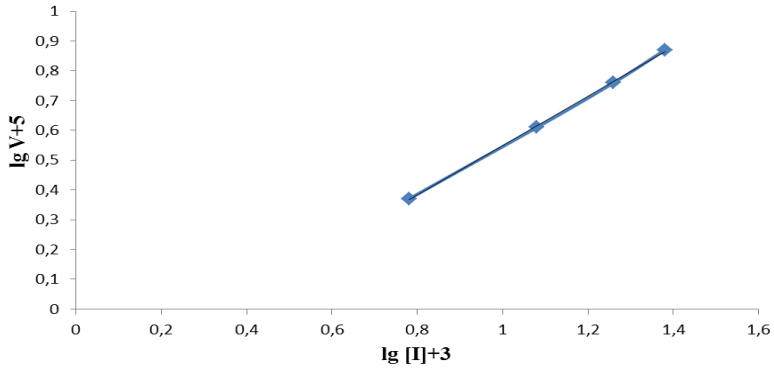


Рис. 10. Зависимость скорости сополимеризации СКН-26-БМА от концентрации ДАК ([БМА]=1,41 моль/л; T=333K; tgα=0,6)

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

Величина значений энергии активации процесса при сополимеризации СКН-26-БМА равна на 64,3 кДж/моль (рис. 16).

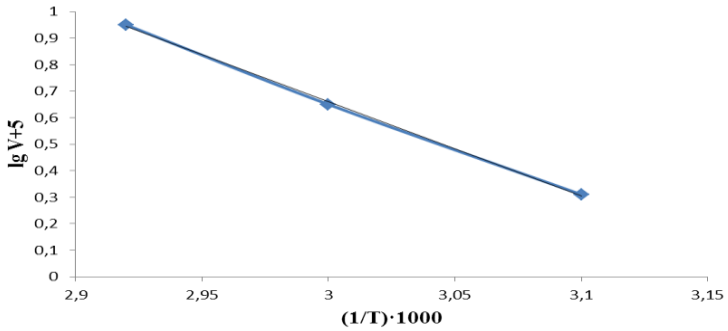


Рис. 11. Зависимость скорости сополимеризации СКН-26-БМА от обратной величины температуры ([БМА]=1,41; [ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л)

При сополимеризации СКН-40-БМА порядок по мономеру и инициатору оказались еще больше – 1,55 (рис. 17) и 0,62 (рис. 18) соответственно. Энергия активации процесса (55,5 кДж/моль) оказалось меньше (рис. 19), чем в случае сополимеризации СКН-26.

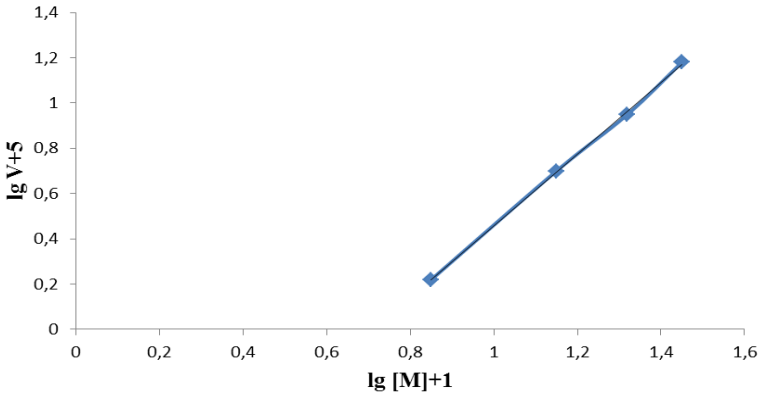


Рис. 12. Зависимость скорости сополимеризации СКН-40-БМА от концентрации мономера ([ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л; T=333K; tgα=1,55)

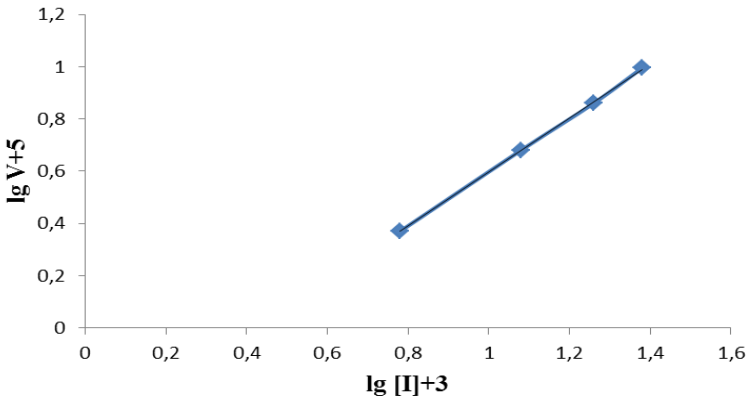


Рис. 13. Зависимость скорости сополимеризации СКН-40-БМА от концентрации ДАК ([БМА]=1,41 моль/л; T=333K; tgα=0,62)

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

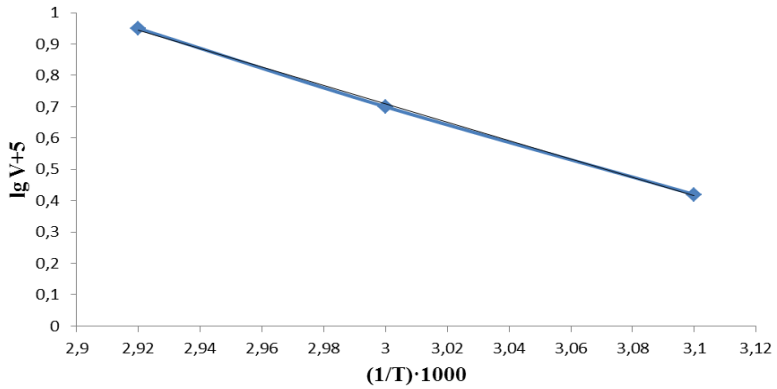


Рис. 14. Зависимость скорости сополимеризации СКН-40-БМА от обратной величины температуры ([БМА]=1,41; [ДАК]=1,22·10^{-2} моль/л)

ВЫВОД

Таким образом, наличие нитрильных групп в макромолекулах СКН приводит к завышенным значениям порядков реакций по мономеру и инициатору. Нитрильные группы каучука участвуют в координационном взаимодействии с мономером и инициатором. Некоторая часть молекул мономера участвуют в образовании активных центров с образованием и дальнейшим распадом их на свободные радикалы. Причем, чем больше содержания нитрильных групп в каучуке (СКН-40), тем выше порядок по мономеру и инициатору. Общие скорости реакций сополимеризации описываются уравнениями:

$V = k[СКИ\text{-}3]\,[БМА]^{1,25}[ДАК]^{0,5}$; $V = k[СКС\text{-}30]\,[БМА]^{1,4}[ДАК]^{0,53}$;

$V = k[СКН\text{-}26]\,[БМА]^{1,5}[ДАК]^{0,6}$; $V = k[СКН\text{-}40]\,[БМА]^{1,55}[ДАК]^{0,62}$

Энергия активации процесса сополимеризации уменьшается в ряду каучуков СКС-30>СКИ-3>СКН-26>СКН-40. Как известно, образование промежуточных донорно-акцепторных комплексов способствуют снижению энергии активации полимеризации. Наличие большего размера бензольного кольца - СКС-30 затрудняет приближение частиц мономера, инициатора и свободных радикалов, что существенно отражается в изменение энергии активации процесса. Донорно-акцепторное взаимодействие нитрильных групп в молекулах каучуков типа СКН, особенно когда их больше, облегчает процесс образования активных центров в процессе полимеризации. Поэтому значение их энергии активации наблюдалось значительно ниже, чем при обычной радикальной полимеризации. Это в свою очередь приводит к уменьшению доли побочных реакций, и способствует к получению более однородных по молекулярной массе и свойствам продуктов синтеза.

Резюмируя результаты экспериментов можно сделать следующие выводы и обобщения в виде заключения:

1. При взаимодействии каучуков СКИ-3, СКС-30, СКН-26 и СКН-40 с акриловыми и виниловыми мономерами образуются привитые сополимеры эластомера и термопластичного сополимера. Выход привитых сополимеров увеличивается в ряду СКИ-3<СКС-30<СКН-26<СКН-40.

2. Наличие нитрильных групп в макромолекулах СКН приводит к завышенным значениям порядков реакций по мономеру и инициатору. Некоторая часть молекул мономера участвуют в образовании активных центров с образованием и дальнейшим распадом их на

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

свободные радикалы. Энергия активации процесса сополимеризации уменьшается в ряду каучуков СКС-30>СКИ-3>СКН-26>СКН-40. Образование промежуточных донорно-акцепторных комплексов способствуют снижению энергии активации полимеризации.

REFERENCES

1. Стратегии Действий по пять приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на период 2017-2021 годы. 7.02.2017. №УП-4947.
2. Послание Президента Республики Узбекистан к Парламенту страны. e-mail: info@narodnoeslovo.uz 22, 25.01.2020. №16 (7487); №19 (7490); инфор.-аналит. еженедел. «UzbekistanToday», info@ut.uz.
3. Очередное Послание Президента Республики Узбекистан к Парламенту страны / эл. источ. вести газет «Халқ сўзи» www.XS.Uz e-mail info@XS.Uz.; Гезета «Народное слово» info@narodnoeslovo.uz; «UzReport».news.uzreport.uz; www.mfer.uz; lex.uz.; www.ut.uz. https://review.uz/post/poslanie-prezidenta-uzbekistana-shavkata-mirziyoyeva-oliy-majlisu.
4. Блинов Е.В. и др. Научно-исследовательские работы по созданию новых типов полимеров и латексов, их модификации и совершенствованию технологии производства // Материалы 19-ой международной конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». — М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017. - С. 16-20. [Blinov Ye.V. at al. Materialy 19-oy mezhdunarodnoy konferentsii «Rezinovaya promyshlennost'. Syr'ye, materialy, tekhnologii» (Proceedings of the 19th International Conference «Rubber Industry. Raw materials, materials, technology». Moscow, OOO NTTS «NIISHP» Publ., 2017, pp.16-20. (In Russ.)].
5. А.Т.Ибрагимов, У.М.Максудова, А.С.Рафиков. Технологический процесс вулканизации – важный этап в получении синтетических подошвенных обувных материалов // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, №4/2016. - С. 65-69.
6. Ибрагимов А.Т., Максудова У.М., Рафиков А.С., Пазилова Д.З., Шералиев Ш.Ш. «Способ получения термопластичной полимерной композиции для изготовления обувной подошвы» // Патент РУз. № IAP 05503. – Ташкент, 24.11.2017.
7. А.Т.Ибрагимов, У.М.Максудова, А.С.Рафиков. Полимерные композиционные подошвенные материалы для обувного производства // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, №1/2016. - С. 35-40.
8. А.Т.Ибрагимов, У.М.Максудова, А.С.Рафиков *(Представлено акад. АН РУз М.А. Аскаровом).* Технология получения вулканизирующихся и литьевых композиций для материала низа обуви // Журнал Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2016. - №4. - С. 40-43.
9. А.Т.Ибрагимов, У.М.Максудова, А.С.Рафиков. Получение синтетических подошвенных обувных материалов на основе термопластичных полимерных композиций // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, №2/2016. - С. 53-56.
10. А.Т.Ибрагимов, Р.И.Исмаилов, У.М.Максудова, А.С.Рафиков Композиционные полимерные материалы для низа обуви // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, №1/2017. - С. 22-26.

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00258

11. Ибрагимов А.Т. Технология изготовления термопластичных полимерных композиций для литья деталей низа обуви // Научно-технический журнал «Проблемы текстиля», ТИТЛП, Ташкент, 2/2016, С. 54-60.
12. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства // - М.: Наука, 2004. - 173 с.
13. А.Т.Ибрагимов, Д.А.Файзуллаева, А.С.Рафиков. Физико-химические свойства акриловых и виниловых сополимеров для обуви // Узбекский химический журнал, Ташкент, 2016, №5, С. 60-65.
14. Ибрагимов А.Т. Технология изготовления термопластичных полимерных композиций для литья деталей низа обуви // Научно-технический журнал «Проблемы текстиля», ТИТЛП, Ташкент, 2/2016, С. 54-60.
15. Гарипова Г.И. Особенности использования полимерных материалов для основного крепления деталей верха и низа обуви / Г.И.Гарипова, Л.Л.Никитина, Т.В.Жуковская // Вест. Казан. технол. ун-та. - 2010. - №10. - С. 265-267.
16. Аксёнов В.И., Казаков Ю.М., Шабанова В.П., Каблов В.Ф. Технология получения мономеров и синтетических каучуков. - Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2013. - 516 с. [Aksonov V.I., Kazakov Yu.M., Shabanova V.P., Kablov V.F. Tekhnologiya polucheniya monomerov i sinteticheskikh kau-chukov (Technology of production of monomers and synthetic rubbers). Volgograd, IUNL VolgGTU Publ., 2013, 516 p. (In Russ.)].
17. Наделяев К.Л. Развитие марочного ассортимента бутадиен-нитрильных каучуков. // Материалы 20-й международной конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». - М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2018. - С.15-16. [Nadelyayev K.L. Materialy 20-y mezhdunarodnoy konferentsii «Rezinovaya promyshlennost'. Syr'ye, materialy, tekhnologii» (Proceedings of the 20th International Conference «Rubber Industry. Raw materials, technology». Moscow, OOO NTTS NIISHP Publ., 2018, pp. 15-16. (In Russ.)].