

UOT 678.762.3

**BUTADIEN-STİROL KAUCUKUNUN EPİKLORHİDRİN OLİQOMERİ İLƏ
MODİFİKASIYASI PROSESİNİN ÇOXAMİLLİ TƏCRÜBƏNİN
PLANLAŞDIRILMASI ÜSULU İLƏ TƏDQIQI**

R.E.Mustafayeva, F.V.Yusubov, Y.M.Bilalov, F.Ə.Əmirov

*Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010, Bakı, Azadlıq prospekti, 29; ihm@adna.baku.az*

Çoxamilli təcrübənin planlaşdırılması üsulu ilə butadien-stirol kauçukunun (BSK) epixlorhidrin (EXH) oliqomeri ilə modifikasiyası prosesi tədqiq edilmişdir. Riyazi modelin tətbiqi ilə müəyyən edilmişdir ki, modifikasiya prosesi 6 saat müddətində, 65 °C-də və EXH-nin reaksiya mühitində 0.07066 mol qatılığında aparıldıqda modifikasiya edilmiş BSK-nun yüksək çıxımı əldə edilir.

Açar sözlər: butadien-stirol kauçuku, epixlorhidrin oliqomeri, təcrübənin planlaşdırılması

Polimerlərin quruluş və xassələrinin modifikasiyasının əsas üsullarından biri onların kimyəvi çevrilmələrə qabil, polimerlərə xüsusi xassələr verən, reaksiya qabiliyyətli funksional qruplara malik müxtəlif monomerlər, oliqomerlər və polimerlərlə modifikasiyasıdır [1-4].

Butadien-stirol kauçuku (BSK) sənaye miqyasında şinlərin, rezin-texniki məmulatların və s. istehsalında ən çox istifadə edilən kauçuktur. BSK-nın çatışmayan cəhətləri onun adgeziya, kimyəvi təsirlərə aşağı davamlılıq göstəricilərinin olması, məlum kauçukların çoxu ilə pis qarışdırılmasıdır. Göstərilən xassələrin və BSK-nın başqa kauçuklarla qarışdırılmasının yaxşılaşdırılması məqsədi ilə onun oliqoepixlorhidrinlə (EXH) kimyəvi modifikasiyası aparılmışdır.

BSK-nın oliqomerlərlə modifikasiyası, funksionallaşdırılması, onun texnoloji və istismar xassələrinin, başqa kauçuklarla qarışmasının yaxşılaşdırılması elastomerlərin emal texnologiyasının aktual problemlərindəndir və sənaye əhəmiyyətinə malikdir. Tədqiqatda asetonla 50-60°C-də ekstraksiya edilmiş və yağdan təmizlənmiş sənaye istehsalı olan BSK-dan (SKS-30 APKM-15, DST 11138-78, 100°C-də Muniyə görə

özülük-75, MM-2,0·10⁵) istifadə edilmişdir.

BSK-nun EXH-lə kimyəvi modifikasiyası EXH-nin oliqomerləşdirilməsi katalizatoru TiCl₄ və sokatalizator benzilxloriddən istifadə etməklə BSK-nun 5%-li məhlulunda aparılmışdır.

EXH-lə kimyəvi modifikasiya olunmuş BSK-nun alınması prosesi çoxamilli təcrübənin planlaşdırılması üsulu ilə öyrənilmişdir. Məqsəd prosesə təsir edən amillərin polinom vasitəsi ilə əlaqələndirilməsi və onun əsasında optimallaşdırılmasıdır.

Prosesin əsas çıxış kəmiyyətinə - modifikasiya edilmiş BSK-nun çıxımına təsir edən amillər aşağıdakılardır:

- reaksiyanın getmə müddəti, saat,
- reaksiyanın temperaturu, °C,
- reaksiyanın qarışığında EXH-nin miqdarı, mol.

Təcrübələrin planlaşdırılması tam amilli təcrübə planı əsasında aparılmışdır. Laboratoriya reaktorunda məlum üsulla aparılmış təcrübələr nəticəsində planlaşdırılma matrisası tətbiq edilmişdir [5-12].

Cədvəl 1-də amillərin əsas səviyyəsi və dəyişmə hədləri verilmişdir.

Cədvəl 1. Amillərin əsas səviyyəsi və dəyişmə həddi

Adları	Amillərin təbii miqyası		
	X ₁	X ₂	X ₃
Əsas səviyyə	5.0	63	0.07
Dəyişmə həddi	1.0	2	0.002
Aşağı dəyişmə həddi	4.0	61	0.068
Yuxarı dəyişmə həddi	6.0	65	0.072

Cədvəl 2-də isə "tam amilli təcrübə"nin planlaşdırılma matrisi verilmişdir.

Cədvəl 2. Planlaşdırma matrisası və təcrübələrin nəticələri

Sıra №	Asılı olmayan dəyişənlərin kodlaşdırılmış qiymətləri			Giriş			Çıxış	
				Natural qiymətlər			Y _{min} , qr.	Y _{max} , qr.
	X ₁	X ₂	X ₃	Z ₁ , saat	Z ₂ , °C	Z ₃ , mol		
1	-1	-1	-1	6.0	65	0.0540	3.49	3.50
2	+1	-1	-1	8.0	65	0.0540	3.39	3.60
3	-1	+1	-1	6.0	75	0.0540	6.04	6.40
4	+1	+1	-1	8.0	75	0.0540	0.77	0.79
5	-1	-1	+1	6.0	65	0.0702	3.34	5.20
6	+1	-1	+1	8.0	65	0.0702	7.04	7.50
7	-1	+1	+1	6.0	75	0.0702	5.47	6.50
8	+1	+1	+1	8.0	75	0.0702	5.60	6.70
9	-1.68	0	0	10.08	70	0.0621	3.415	4.35
10	+1.68	0	0	13.44	70	0.0621	5.2517	5.55
11	0	-1.68	0	7.0	109.2	0.0621	5.755	5.45
12	0	+1.68	0	7.0	126.0	0.0621	3.185	3.75
13	0	0	-1.68	7.0	70	0.0972	6.14	6.2
14	0	0	+1.68	7.0	70	0.1179	7.16	7.4
15-20	0	0	0	7.0	70	0.0621	6.1	6.4

Modifikasiya reaksiyasının reqresiya tənliyi aşağıdakı şəkildə ifadə olunur:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 \quad (1)$$

Burada x - prosesin amilləri, b - Reqresiya tənliyinin (1) əmsalları tənliyin əmsallarıdır. Göstərilən əmsallar xətti hesablanmış, nəticədə aşağıdakı reqresiya və qarşılıqlı təsir effektini səciyələndirirlər. tənliyi alınmışdır.

$$(Y_2)_{\max} = 7.18 + 0.062 \cdot x_1 - 0.01 \cdot x_2 + 2.96 \cdot x_3 - 0.024 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

$$(Y_2)_{\max} = 7.2038$$

Alınmış reqresiya tənliyinin (2) Təcrübənin dispersiyası planlaşdırılma statistik təhlili aparılmışdır: a) təcrübənin matrisasının mərkəzində paralel aparılmış səhvi, b) reqresiya tənliyinin əmsallarının təcrübələr əsasında müəyyən edilmişdir: yararlığı, v) modelin araşdırılan prosesə adekvatlığı.

$$S^2_{\text{səhv}} = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m (Y_k - Y_{or})^2 = 0,00186$$

burada m -paralel təcrübələrin sayı; Y_{or} - çıxımın orta qiymətidir.

Reqresiya tənliyinin əmsallarının paylanması aşağıdakı düsturla qiymətləndirilmişdir:

$$|b_i| = \frac{t \cdot S_{or}}{\sqrt{N}} = t \cdot S_b^2 = 0,000093 \cdot 2 = 0,000186 \quad (5)$$

burada $t=1.7-3$ həddində dəyişir. Nəticədə (5) formulası üzrə reqresiya tənliyi aşağıdakı kimi olur:

$$Y = 7.18 + 0.062 \cdot x_1 - 0.01 \cdot x_2 + 2.96 \cdot x_3 - 0.024 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (6)$$

Hesabatlar göstərir ki, b_{12} , b_{13} və b_{123} əmsalları yararsızdırlar.

$S_b^2 = S_{sahv}^2 / N = 0.000093$ (4)
Alınmış nəticə imkan verir ki, Student kriteriyası əsasında reqresiya tənliyinin (2) əmsallarının dizgün həddini tapaq:

Modifikasiya prosesinin təklif edilən riyazi modelinin (6) adekvatlığını yoxlamaq üçün aşağıdakı düsturdan istifadə edilmişdir:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_1 - Y_{hes})^2}{N - l} = 0,00364 \quad (7)$$

burada l - yararlı əmsalların sayı, $l=5$.

Fişer meyarının hesabat qiyməti aşağıdakı formula ilə müəyyən edilir:

$$F_{hes} = S_{ad}^2 / S_{sahv}^2 = \frac{0,00364}{0,00186} = 1,956 \quad (8)$$

Sərbəstlik dərəcəsinin qiymətləri $f_1=2$ və $f_2=3$ olduğundan Fişer meyarının cədvəl qiyməti:

$$F_{cad}(12.3) = 8.74$$

$F_c > F_{hec} = 8/74 > 1.956$ bərabərsizliyi ödənilməyi üçün BSK-nın EXH-lə modifikasiya prosesinin təklif edilən riyazi modeli adekvatdır.

Təklif edilmiş riyazi model əsasında prosesin optimallaşdırılması aparılmışdır. Prosesin texnoloji kəmiyyətlərinin optimal qiymətləri müəyyən edilmişdir. Çıxış

kəmiyyətinin optimal qiyməti $Y_{op} = 6.751$ qr. olmuşdur. Maksimal çıxışa uyğun gələn texnoloji kəmiyyətlərin optimal qiymətləri aşağıdakı kimi alınmışdır:

$$x_1 = 6.0 \text{ saat}, x_2 = 65^\circ\text{C}, x_3 = 0.07066 \text{ mol.}$$

Optimal rejim şəraitində aparılmış təcrübələr alınmış nəticələrin düzgünlüyünü göstərir.

Çoxamilli təcrübənin planlaşdırılması üsulu ilə az sayda təcrübə aparmaqla yüksək çıxımla EXH-lə modifikasiya edilmiş BSK-nın alınması mümkünü göstərilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. А.с. СССР. 142680. 1988.
2. Федке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия. 1989. 210с.
3. Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и амино группами. Тем.обзор. М.ЦНИИтэнефтехим, 1984.72с.
4. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия. 1986. 216с.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 327с.
6. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Высшая школа. 1973. 215с.
7. Кузичкин Н.В. и др. Методы и средства автоматизированного расчета химико-технологических систем. Л.: Химия. 1981.152с.
8. Рузинов Л.П., Слободчинова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М.: Химия. 1980. 280с.

9. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир. 1977. 552с.
10. Билалов Я.М., Абдуллаева И.Т., Каибова Т.М., Юсубов Ф.В. Исследование синтеза модифицированного ФФП олигомера и его отверждения методом планирования многофакторного эксперимента. //Азерб. Хим. Журн., 2003, №1. С.160-164.
11. Билалов Я.М., Юсубов Ф.В., Мамедгасанзаде Д.С. Исследование свойств композиций на основе модифицированных эластомерных сме-сей. //Азерб.Хим.жур., №4. 2003. С.38-41.
12. Билалов Я.М., Юсубов Ф.В., Рагимова А.А. Исследование свойств электропроводящих композиций на основе модифицированных смесей термопластов многофакторным планированием. //Изв. ВТВ Азерб., №3. 2003.С. 38-40.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА ОЛИГОМЕРОМ ЭПИХЛОРИДРИНА МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ МНОГОФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Р.Э.Мустафаева, Ф.В.Юсубов, Я.М.Билалов, Ф.А.Амиров

Методом многофакторного планирования процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина установлено, что наилучший выход модифицированного каучука достигается при проведении реакции в течение 6 часов, температуре 65⁰С и концентрации эпихлоргидрина в реакционной массе 0.07066 моль.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, олигоэпихлоргидрин, планирование эксперимента

STUDY OF MODIFICATION OF STYRENE BUTADIENE RUBBER PROCESS BY OLIOQOMER OF EPICHLOROHYDRIN BY USING PLANNING OF MULTIFACTOR EXPERIMENT METHOD

R.E.Mustafayeva, F.V.Yusubov, Y.M.Bilalov, F.A.Amirov

Using the method of multifactor planning of process of modification of styrene butadiene rubber by epichlorohydrin oliqomer it has been established that the best yield modification rubber is attained when the reaction proceeds within 6 hours, at temperature 65⁰С and the concentration of epichlorohydrin in reactionary mass 0.07066 mole.

Keywords: styrene-butadiene rubber, oliqoepichlorohydrin, experiment planning

Redaksiyaya daxil olub 15.04.2011.