

УДК 678.044:678.028.2

Властивості полідієнів за наявності четвертинних амонієвих солей із сировини рослинного походження як активаторів вулканізації

В.І. Овчаров¹, Л.О. Соколова¹, Л.Р. Юсупова¹, В.К. Грищенко², А.В. Баранцова²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Синтезовано нові четвертинні амонієві солі (ЧАС) з сировини рослинного походження. Досліджено вплив вихідних речовин для синтезу на ефективність ЧАС як органічного активатора сірчаної вулканізації. Проведені реокінетичні та фізико-механічні дослідження ненаповнених еластомерних композицій на основі бутадієн-метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК, композицій протекторного типу на основі каучуків загального призначення з ЧАС у складі сірчаних вулканізувальних систем. Досліджені ЧАС як альтернативний замітник стеаринової кислоти забезпечують більш інтенсивний процес сірчаної вулканізації та високий рівень фізико-механічних властивостей вулканізаторів.

Ключові слова: карболоанцюгові дієнові каучуки, еластомерні композиції, активація сірчаної вулканізації, четвертинні амонієві солі, біосировини, властивості.

Вступ.

Одним з основних процесів при виробництві гумових виробів є процес вулканізації. Склад сучасної сірчаної вулканізувальної системи доволі складний, і він, у значній мірі, відповідає за формування властивостей гумових сумішей та гум [1]. Значну роль у процесі вулканізації відіграють органічні активатори вулканізації [2]. Та у зв'язку з відсутністю вітчизняного виробництва органічних активаторів актуальним постає питання їх пошуку і синтезу з використанням вітчизняної сировини та технологій.

Перспективними слід вважати активатори вулканізації з поверхнево-активними властивостями, які здатні не лише позитивно впливати на кінетику та ступінь сірчаної вулканізації полідієнів, а й покращувати властивості гум і виробів з них [3, 4]. Як такі сполуки можуть бути використані четвертинні та полічетвертинні амонієві солі [5–8]. Актуальне використання у складах гумових сумішей та гум четвертинних амонієвих солей (ЧАС), при отриманні яких використовується поновлювана сировина рослинного походження [9, 10].

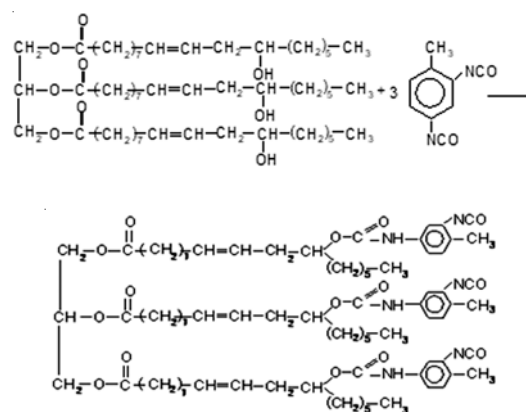
Метою цієї роботи були: синтез ряду нових четвертинних амонієвих солей з сировини рослинного походження, дослідження їх впливу як органічних активаторів на кінетику сірчаної вулканізації та властивостей еластомерних композицій на основі карболоанцюгових дієнових каучуків загального призначення.

Експериментальна частина.

Для вивчення можливостей регулювання властивостей ЧАС як активаторів сірчаної вулканізації дієнових каучуків проведено дослідження синтезу та будови ЧАС-1, ЧАС-2, ЧАС-3 та ЧАС-4, які відрізняються за хімічною будовою та кількістю кватернізованого азоту у молекулі.

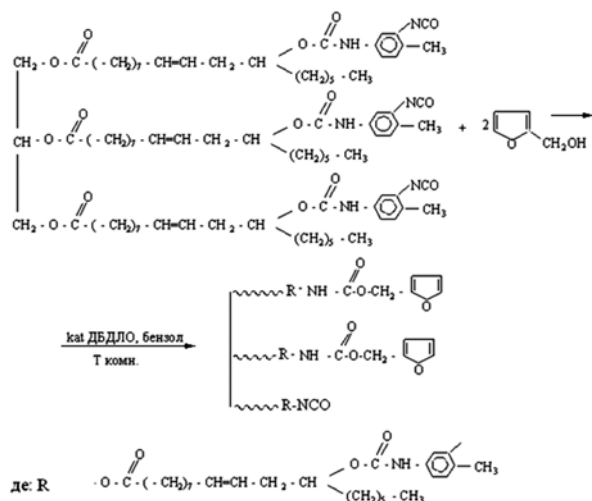
Синтез ЧАС здійснювали шляхом послідовних перетворень таких реагентів (табл. 1)

Для отримання ЧАС-1, ЧАС-2 та ЧАС-4 синтезовано триізоціанат рицинової олії (ТІРО) шляхом взаємодії рицинової олії з 2,4-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ) за схемою:



Перебіг реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії з використанням ІЧ-спектрофотометра з Фур'є перетворенням «Tensor-37 фірми «Bruker» за зменшенням інтенсивності смуги поглинання NCO-груп 2270 см⁻¹ до 50 %. Кількість ізоціанатних груп у кінцевому продукті визначали титрометричним методом (NCO = 8,6 %).

Синтез фурфурилвмісних олігомерів здійснювали за співвідношення ТІРО та фурфурилового спирту (ФС) 1:1 та 1:2 за схемою:



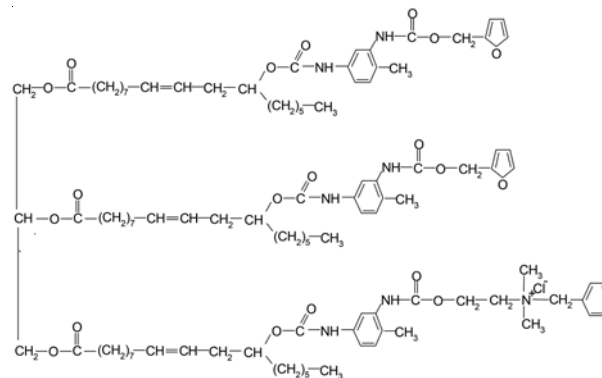
Реагенти змішували у розчині бензолу, спочатку за температури 25–30 °С (реакція іде з розігрівом) за наявності як каталізатора дибутилдилауренату олова (ДБДЛО), поступово підвищуючи температуру до 60 °С. Перебіг реакції контролювали за відносним зменшенням інтенсивності смуги поглинання NCO-груп 2270 см⁻¹ в ІЧ-спектрах, на 30–35 і 60–65 % відповідно до співвідношення реагентів. Після завершення реакції отримані фурфурилуретандіізоціанат (ФУДІРО) та дифурфурилдіуретанізоціанат (ДФДУІРО) рицинової олії охолоджували до кімнатної температури. Вміст NCO-груп визначали методом титрування: за співвідношення ТІРО:ФС = 1:1 вміст NCO = 4,60 %, за співвідношення ТІРО:ФС = 1:2 вміст NCO = 2,28 %.

ЧАС-1 синтезували на основі ФУДІРО та дибутиламіну (ДБА), за співвідношення реагентів 1:2, інтенсивного перемішування у розчині бензолу за температури 30–60 °С до завершення реакції, що визначали за зникненням смуги поглинання NCO-груп в ІЧ-спектрах. Далі до отриманого продукту додавали хлористий бензил. Реакційну суміш перемішували за температури 30 °С протягом 6 год. Потім відганяли бензол.

ЧАС-2 і ЧАС-4 синтезували на основі ДФДУІРО та ФУДІРО додаванням диметиленетаноламіну (ДМЕА), за співвідношення реагентів 1:1 та 1:2, реакцію проводили у бензолі за інтенсивного перемішування спочатку за температури 30 °С (реакція іде з розігрівом), потім підвищували температуру до 60 °С і перемішували

до завершення реакції, що визначали за зникненням смуги поглинання NCO-груп в ІЧ-спектрах. Далі до отриманих продуктів у відповідній кількості додавали хлористий бензил. Реакційну суміш перемішували за температури 30 °С протягом 6 год. Потім відганяли бензол. Отримані четвертинні амонієві солі – в'язкі, прозорі рідини оранжевого кольору, добре розчинні у бензолі.

В результаті були отримані продукти такої будови:



Наведена формула відповідає ЧАС-2, подібну будову має ЧАС-4, але з подвійною кількістю кватернізованого азоту.

Перебіг наведених вище реакцій підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1).

На рис. 1 подані ІЧ-спектри вихідних реагентів: ФС (спектр 1), ДМЕА (спектр 2), ТІРО (спектр 3) та продукту їх взаємодії (спектр 4). У спектрі ФС наявні характеристичні смуги фурфурольного кільця, а також широка інтенсивна смуга з максимумом 3350 см⁻¹, характерна для валентних коливань OH-груп, смуги 1149 см⁻¹, що стосується коливань C–O–C фурфурольного кільця і 1010 см⁻¹ – деформаційні коливання C–OH-груп. В ІЧ-спектрі ДМЕА спостерігається широка смуга валентних коливань водневозв'язаних OH- та NH-груп з двома максимумами 3360 і 3200 см⁻¹ відповідно. В спектрі

Таблиця 1. Складові для синтезу дослідних четвертинних амонієвих солей

Позначення сполуки	Вихідні реагенти для синтезу ЧАС за співвідношення:
ЧАС-1	1 моль триізоціанату рицинової олії, 1 моль фурфурилового спирту, 2 молі дибутиламіну, 2 молі хлористого бензилу
ЧАС-2	1 моль триізоціанату рицинової олії, 2 молі фурфурилового спирту, 1 моль диметиленетаноламіну, 1 моль хлористого бензилу
ЧАС-3	1 моль фурфуролу, 1 моль дибутиламіну, 1 моль хлористого бензилу
ЧАС-4	1 моль триізоціанату рицинової олії, 1 моль фурфурилового спирту, 2 молі диметиленетаноламіну, 2 молі хлористого бензилу

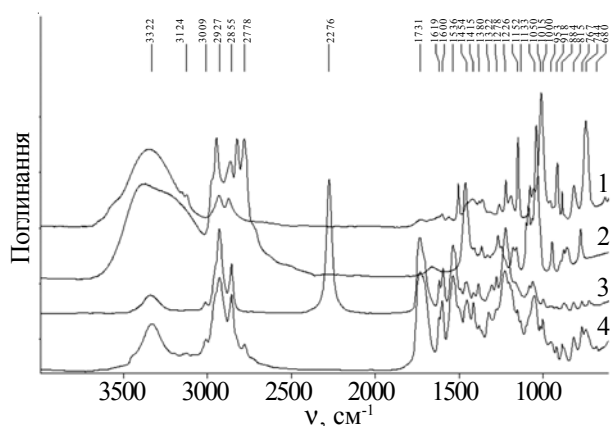


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – ФС; 2 – ДМЕА; 3 – ТІРО і 4 – продукт взаємодії ТІРО+ФС+ДМЕА

ТІРО наявна інтенсивна смуга NCO-груп 2276 cm^{-1} , яка поступово зникає у процесі синтезу ЧАС, вона і була використана для кінетичних досліджень цього процесу, оскільки не перекривається іншими смугами. Зміни, що відбуваються у спектрі продукту реакції, у порівнянні з вихідними реагентами, підтверджують перебіг вище наведених реакцій, а саме: зникнення в процесі реакції характеристичних смуг поглинання вихідних реагентів і відносно підвищення інтенсивності поглинання валентних та деформаційних коливань NH-груп 3332 cm^{-1} та 1536 cm^{-1} і C=O 1731 cm^{-1} , що свідчить про утворення нових уретанових груп.

На рис. 2 наведені спектри: хлористого бензилу (спектр 1), продукту взаємодії (ТІРО+ФС+ДМЕА+хлористого бензилу) (спектр 2), продукту реакції (ТІРО+ФС+ДМЕА) (спектр 3).

Порівняння спектрів 1–3 дає змогу спостерігати ряд змін, які відбуваються у спектрі ЧАС-2 у порівнянні зі спектрами вихідних сполук: поява у спектрі продукту реакції смуг поглинання, характерних для хлористого бензилу $3088, 3065$ і 3032 cm^{-1} , що характеризують валентні коливання C–H бензольного кільця, дублету з

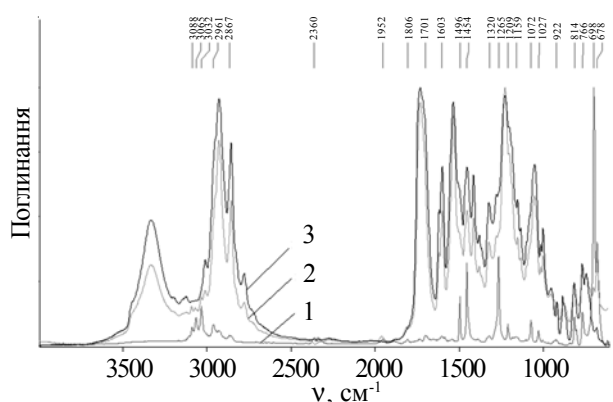
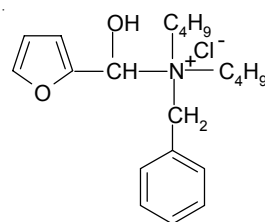


Рис. 2. ІЧ- спектри: 1 – хлористий бензил; 2 – ЧАС-2 (ТІРО+ФС+ДМЕА+хлористий бензил за співвідношення 1:2:1:1); 3 – продукт взаємодії (ТІРО+ФС+ДМЕА за співвідношення 1:2:1)

максимумами 698 і 678 cm^{-1} , який характеризує зв'язок N–CCl, в якому відбувається перерозподіл інтенсивностей, що свідчить про перебіг реакції і утворення ЧАС-2.

Подібні зміни в ІЧ- спектрах відбуваються в результаті синтезу ЧАС-1, яку отримували шляхом додавання 2 молів дибутиламіну до 1 моля продукту реакції (ТІРО+ФС за співвідношення 1:1). У результаті отримано тригліцидилуретан, який містить у своєму складі дві третинні аміногрупи, здатні утворювати солеподібні комплекси.

На основі фурфуролу та дибутиламіну за співвідношення 1:1 отримано ЧАС-3, структурну формулу якої можна подати таким чином:



На рис. 3 наведені ІЧ-спектри: продукту взаємодії фурфуролу з ДБА (спектр 1); ЧАС-3 (спектр 2) та хлористого бензилу (спектр 3).

Як видно з рисунка, у спектрі 1 наявні смуги поглинання з максимумами 3067 і 3135 cm^{-1} , пов'язані з валентними коливаннями СН-груп фуранового циклу. Симетричні та асиметричні деформаційні коливання фуранового циклу проявляються також за частот $1568, 1474, 1465$ і 1394 cm^{-1} , а за частоти 1021 cm^{-1} проявляються позаплощинні коливання =СН-груп фуранового циклу. У порівнянні з фурфуролом, який характеризується інтенсивною смугою поглинання з двома максимумами 1692 і 1676 cm^{-1} валентних коливань карбонільної групи, можна відмітити зменшення інтенсивності смуги поглинання та її уширення зі зміщенням максимуму 1692 до 1706 cm^{-1} та збереження максимуму

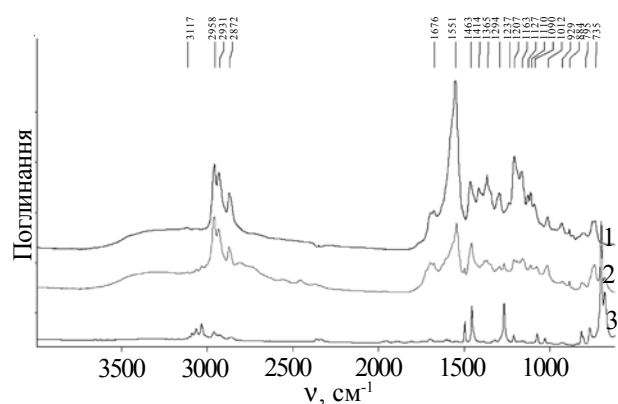


Рис. 3. ІЧ- спектри: 1 – продукт взаємодії фурфуролу з ДБА; 2 – ЧАС-2 (фурфурол+ДБА+хлористий бензил за співвідношення 1:1:1); 3 – хлористий бензил

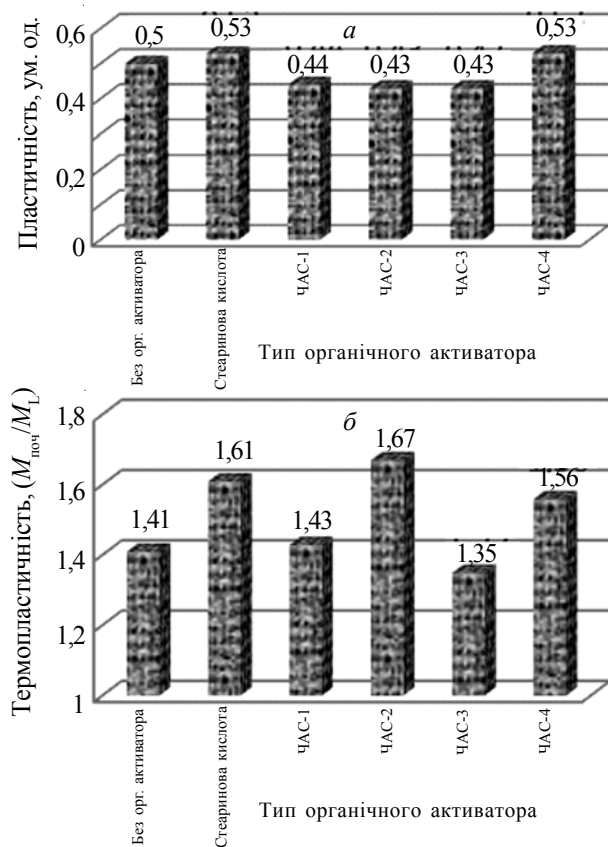


Рис. 4. Діаграма зміни пластичності за Каррером (а) та термопластичності (б) гумових сумішей на основі СКМС-30 АРК із вмістом 1,5 мас. ч. різних типів органічних активаторів

1676 см^{-1} , відповідно, що свідчить про участь карбонільної групи у реакції фурфуролу з аміном. У той же час, поява широкої малоінтенсивної смуги поглинання в області 3500–3000 см^{-1} валентних коливань ОН- чи NH-груп і високоінтенсивної несиметричної смуги з максимумом 1551 см^{-1} , а також перерозподіл інтенсивності смуг поглинання в інших областях спектра вказує на більш складний механізм реакції, що потребує додаткового дослідження.

Другу стадію синтезу ЧАС-3 відображає ІЧ-спектр 2, що характеризує будову продукту взаємодії фурфуролу з аміном при додаванні хлористого бензилу. Поява характеристичних смуг поглинання C–H-груп бензольного кільця 3086, 3064 та 3032 см^{-1} і дублетної смуги поглинання з максимумами 700 і 678 см^{-1} , що характеризує зв'язок Н–ССl, а також нових смуг поглинання 2650, 2552, 2454 та 1553 см^{-1} , характерних для іонних сполук, органічних солей, свідчить про утворення ЧАС-3 з кватернізованим атомом азоту в результаті реакції.

Слід відзначити, що висока реакційна здатність фуранових сполук, пов'язана з особливостями структури і поліфункціональністю фуранового кільця, зумовлює складність реакцій з різними реагентами, що

пояснюється можливістю перебігу взаємодії з різними реакційними центрами. Так, для реакції фурфуролу з аміном крім взаємодії карбонільної групи з аміногрупою можливими є реакції за участю фуранового кільця, що потребує детального вивчення механізму цієї реакції.

Результати досліджень та їх обговорення.

Дослідження впливу синтезованих ЧАС як органічних активаторів вулканізації полідієнів сірчано-прискорювальною системою на формування комплексу властивостей еластомерних композицій здійснено на основі гумової суміші стандартного складу (мас. ч.): синтетичний бутадієн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРК (100,0), сірка мелена (2,0), ди-(2-бензтіазоліл)-дисульфід (3,0), оксид цинку (5,0), стеаринова кислота або дослідні ЧАС (1,5). Оцінку впливу вмісту синтезованих ЧАС у діапазоні 0,75–2,25 мас. ч. на

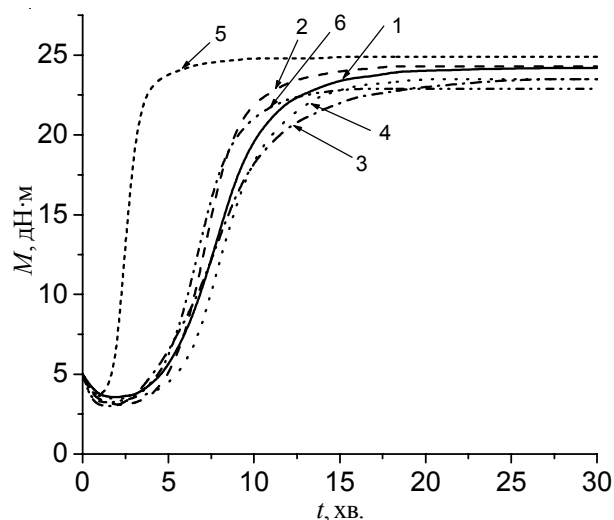


Рис. 5. Кінетичні криві сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК без органічного активатора (1), зі стеариновою кислотою (2) та з четвертинними амонієвими солями: ЧАС-1 (3), ЧАС-2 (4), ЧАС-3 (5) і ЧАС-4 (6)

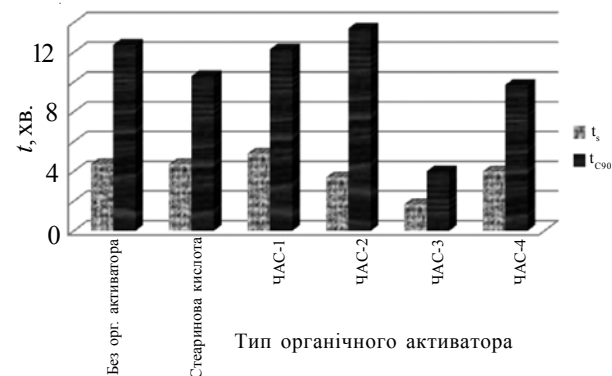


Рис. 6. Діаграма зміни реометричних параметрів вулканізації t_s і t_{C90} еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК із вмістом 1,5 мас. ч. різних органічних активаторів

100,0 мас. ч. каучуку у порівнянні з рівномасовим вмістом відомого органічного активатора – стеаринової кислоти проведено також у ненаповнених еластомерних композиціях на основі СКМС-30 АРК раніше наведеного складу. Оцінювання ефективності застосування ЧАС із сировини рослинного походження виконано в еластомерній композиції для виготовлення бігової частини протекторів вантажних радіальних шин на основі комбінації каучуків загального призначення СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15 з сірчаною вулканізуювальною системою за наявності прискорювача сульфенамідного типу.

Моделльні гумові суміші виготовлені на лабораторних вальцях Пд 320 160/160 за загальноприйнятими методиками. Гумові суміші протекторного типу виготовлені в лабораторному гумозмішувачі за двостадійною схемою. Вулканізація зразків для випробувань здійснена за оптимальними режимами на гідравлічних пресах з електричним обігрівом за температури 155 °С. Оцінювання технологічних характеристик гумових сумішей проведено відповідно до ГОСТ 415-75 (пластичність) і ДСТУ ISO 9026:1991 (когезійна міцність). Вулканізаційні параметри визначено за допомогою реометра «Monsanto 100 S» відповідно до ГОСТ 12535-84. Пружньо-міцнісні та інші характеристики гум визначено за діючими стандартами і відомими методиками [6, 11, 12].

Оцінюючи вплив досліджених ЧАС на технологічні

властивості гумових сумішей (рис. 4) слід зазначити, що ЧАС-1, ЧАС-2 та ЧАС-3 дещо знижують пластичність за Каррером гумової суміші за $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ порівняно з композиціями без органічного активатора та зі стеариновою кислотою (рис. 4а). ЧАС-4 має позитивний вплив на формування умов переробки та зберігає рівень показника відносно контрольних гумових сумішей. Термопластичність (рис. 4б), розрахована з урахуванням реометричних показників гумової суміші – початкового ($M_{\text{поч.}}$) та мінімального (M_L) моментів крутіння [11], змінюється за іншою залежністю – підвищення температури до 155 °С змінює вплив активатора на умови переробки суміші, покращуючи їх. При введенні ЧАС на основі тризоціанату рицинової олії, фурфурилового спирту, диметиленетаноламіну та хлористого бензилу (ЧАС-2, ЧАС-4) спостерігається підвищення термопластичності гумових сумішей до 16 % відносно контрольної гумової суміші без активатора та досягання рівня показника термопластичності гумових сумішей зі стеариновою кислотою.

Тобто, четвертинні амонієві солі ЧАС-2 та ЧАС-4 на основі тризоціанату рицинової олії та диметиленетаноламіну мають такий же позитивний вплив на формування технологічних властивостей гумових сумішей на основі СКМС-30 АРК, як і традиційний активатор стеаринова кислота. Певне зниження пластичності та термопластичності гумових сумішей за наявності ЧАС, вірогідно, пов'язане з відмінностями будови їх молекул

Таблиця 2. Вплив ЧАС на вулканізаційні властивості ненаповнених еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК

Показник	Без органічного активатора	Стеаринова кислота	Тип четвертинної амонієвої солі			
			ЧАС-1	ЧАС-2	ЧАС-3	ЧАС-4
Максимальний момент крутіння (M_{HF}), дН·м	24,2	24,3	23,5	23,5	24,9	22,9
Відносний ступінь зшивання ($M_{\text{HF}} - M_L$), дН·м	20,65	21,20	20,00	20,52	21,20	19,70
Швидкість вулканізації (R_v), хв. ⁻¹	12,50	17,24	14,71	9,91	45,45	16,67

Таблиця 3. Реометричні параметри процесу сірчаної вулканізації за температури 155 °С еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з різною концентрацією дослідних органічних активаторів

Показник	Без органічного активатора	Тип і концентрація органічного активатора, мас. ч.					
		Стеаринова кислота			ЧАС-1		
		0,75	1,50	2,25	0,75	1,50	2,25
Мінімальний момент крутіння (M_L), дН·м	3,55	3,35	3,10	3,40	3,60	3,50	3,50
Максимальний момент крутіння (M_{HF}), дН·м	24,2	24,4	24,3	24,2	23,7	23,5	23,5
Відносний ступінь зшивання ($M_{\text{HF}} - M_L$), дН·м	20,65	21,05	21,20	20,80	20,10	20,00	20,00
Час початку вулканізації (t_s), хв.	4,3	4,2	4,4	4,2	4,5	5,1	6,0
Час досягнення оптимуму вулканізації (t_{C90}), хв.	11,8	10,0	10,0	9,0	11,0	12,0	13,8
Швидкість вулканізації (R_v), хв. ⁻¹	12,50	16,67	17,24	20,41	15,15	14,71	11,91

(значна кількість ароматичних фрагментів) щодо стеаринової кислоти як насиченої жирної кислоти $C_{17}H_{35}CO-OH$ з довгим аліфатичним ланцюгом у структурі.

Вплив типу ЧАС на кінетику вулканізації композицій на основі СКМС-30 АРК за температури 155 °С ілюструє рис. 5. ЧАС, при синтезі яких використовували триізоціанат рицинової олії, мають ідентичний до дії стеаринової кислоти вплив на характер перебігу кінетичних кривих процесу сірчаної вулканізації. Введення ЧАС-3 на основі фурфуролу, дибутиламіну та хлористого бензилу приводить до різкого прискорення процесу на всіх стадіях вулканізації та її поглиблення (табл. 2).

Аналіз значень розрахованих параметрів сірчаної вулканізації – часу початку вулканізації (t_s) та оптимального часу вулканізації (t_{C90}) (рис. 6) показав, що найбільш близькою до дії стеаринової кислоти є ЧАС-1, використання якої, як і стеаринової кислоти, характеризується гарним співвідношенням рівня показників t_s і t_{C90} . Значно скорочує час початку вулканізації та час досягнення оптимуму вулканізації ЧАС-3 на основі фурфуролового спирту, дибутиламіну та хлористого бензилу – у 2,5 та 3,2 раза відповідно. Така зміна параметрів t_s і t_{C90} позначається на швидкості перебігу процесу вулканізації (табл. 2). Відмічене підвищення швидкості вулканізації при використанні ЧАС-1, ЧАС-4 (щодо композиції без активатора) майже досягає рівня показника R_v для композицій зі стеариновою кислотою. Використання ЧАС-3, до складу якої не входить триізоціанат рицинової олії, супроводжується підвищенням швидкості R_v у 3,6 раза порівняно з контрольною гумовою сумішшю без органічного активатора, у 2,6 раза порівняно з показником гумової суміші з рівномасовим вмістом

стеаринової кислоти.

Отже, синтезовані в роботі четвертинні амонієві солі ЧАС-1 і ЧАС-4 з фрагментами триізоціанату рицинової олії в структурі мають активуючу дію на процес сірчаної вулканізації СКМС-30 АРК, близьку до стеаринової кислоти. Сполука ЧАС-3 на основі фурфуролу, дибутиламіну та хлористого бензилу, яка має значно меншу молекулярну масу та, відповідно, більшу концентрацію функціонально активних четвертинних амонієвих угруповань, прискорює процес вулканізації значно сильніше, ніж інші досліджені ЧАС або стеаринова кислота.

За впливом на фізико-механічні властивості гум в оптимумі вулканізації за різних умов випробувань (рис. 7) більшість синтезованих ЧАС, щодо контрольної гуми без органічного активатора, позитивні за дією. Сполука ЧАС-1 як органічний активатор вулканізації СКМС-30 АРК забезпечує формування рівня показників гум, найбільш близьких до стеаринової кислоти.

Оцінку впливу вмісту досліджуваних у роботі ЧАС на властивості ненаповнених еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК проведено на прикладі сполуки ЧАС-1. Особливістю дії ЧАС-1 як активатора сірчаної вулканізації є те, що при підвищенні її концентрації в еластомерній композиції відбувається збільшення тривалості індукційного періоду вулканізації і, відповідно до нахилу кінетичної кривої у головному періоді, знижується швидкість процесу структурування (рис. 8). Тоді як при підвищенні концентрації стеаринової кислоти відбувається скорочення індукційного періоду та підвищується швидкість їх вулканізації.

Аналіз реометричних характеристик процесу сірчаної вулканізації (табл. 3) показав, що введення ЧАС,

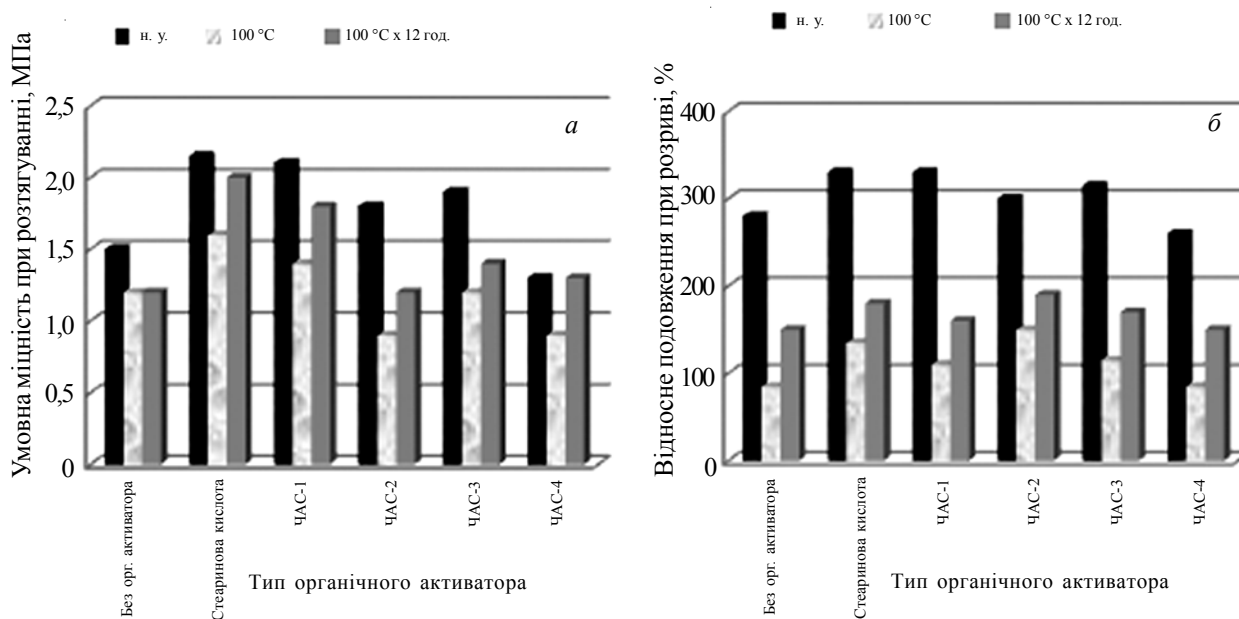


Рис. 7. Діаграма зміни умовної міцності при розтягуванні (а) та відносного подовження при розриві (б) гум на основі СКМС-30 АРК із вмістом 1,5 мас. ч. різних органічних активаторів

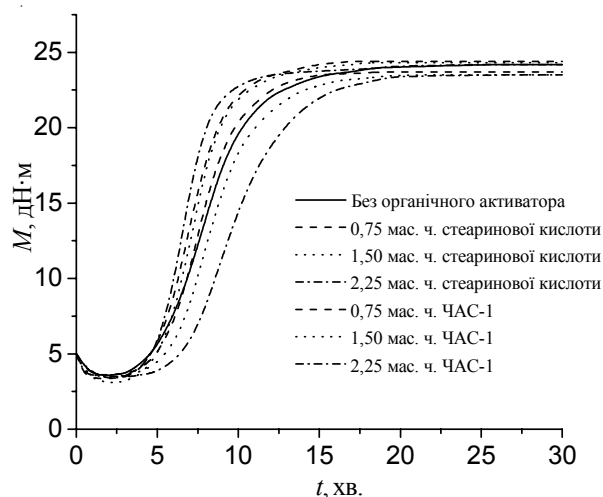


Рис. 8. Кінетичні криві сірчаної вулканізації за температури 155 °С ненаповнених еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК за різної концентрації органічних активаторів

синтезованої на основі триізоціанату рицинової олії, фурфуролу, дибутиламіну та хлористого бензилу, за різної концентрації, не погіршує в'язкісні властивості гумових сумішей (за показником M_t , табл. 3), зберігає відносний ступінь зшивання еластомерної композиції на рівні зі стеариновою кислотою. Час початку (t_s) та оптимальний час вулканізації (t_{c90}) гумових сумішей з підвищенням концентрації ЧАС-1 поступово збільшується щодо дії стеаринової кислоти, що призводить до зниження швидкості вулканізації (табл. 3).

Аналіз фізико-механічних характеристик гум (табл. 4) показав, що в дослідженому інтервалі концентрацій четвертинна амонієва сіль ЧАС-1 (щодо контрольної гуми без органічного активатора) покращує

Таблиця 4. Фізико-механічні характеристики гум на основі СКМС-30 АРК за різної концентрації органічних активаторів

Показник	Без органічного активатора	Тип і концентрація органічного активатора, мас. ч.					
		Стеаринова кислота			ЧАС-1		
		0,75	1,50	2,25	0,75	1,50	2,25
Умовне напруження при 100 %-вому подовженні, МПа	0,6	0,8	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	1,5	1,5	2,4	1,7	1,8	2,2	1,7
Відносне подовження при розриві, %	280	275	330	300	305	330	295
Твердість за Шором А, ум. од.	52	53	53	54	53	52	52
Еластичність за відскоком, %	50	50	48	50	51	48	53
Теплостійкість за $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$							
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	1,3 / 0,87	0,8 / 0,53	1,6 / 0,67	0,8 / 0,47	1,1 / 0,61	1,4 / 0,64	1,3 / 0,76
Відносне подовження при розриві, %	85 / 0,30	50 / 0,18	135 / 0,41	85 / 0,28	90 / 0,30	100 / 0,30	80 / 0,20
Теплове старіння за $T = 100\text{ }^\circ\text{C} \times 12\text{ год.}$							
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	1,3 / -13	1,3 / -13	1,5 / -38	1,4 / -18	1,2 / -33	1,8 / -18	1,6 / -6
Відносне подовження при розриві, %	145	145	180	200	160	150	185

рівень показників та близька за їх рівнем до гум зі стеариновою кислотою. В ненаповнених гумах з СКМС-30 АРК оптимальною концентрацією сполуки ЧАС-1 та стеаринової кислоти є 1,5 мас. ч на 100,0 мас. ч. каучуку.

Тобто, оцінюючи вплив концентрації четвертинних амонієвих солей на прикладі сполуки ЧАС-1 на властивості ненаповнених еластомерних композицій встановлено, що при підвищенні її вмісту від 0,75 до 2,25 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуку відбувається уповільнення процесу сірчаної вулканізації СКМС-30 АРК, що відрізняє її за дією від стеаринової кислоти. Як і у випадку впливу жирних кислот [13] встановлену залежність можна пояснити надлишком ЧАС. Закономірність зміни фізико-механічних показників від вмісту ЧАС має екстремальний характер з їх максимумом за вмісту 1,5 мас. ч.

Дослідження ефективності застосування ЧАС із сировини рослинного походження в рецептурі гумової суміші промислового типу здійснено на прикладі еластомерної композиції для виготовлення протекторів шин за умови рівномасової заміни органічного активатора стеаринової кислоти на дослідну сполуку ЧАС-1. Встановлено (табл. 5), що заміна промислового активатора на дослідний не знижує рівень технологічних властивостей гумової суміші та не змінює S-подібний характер перебігу сірчаної вулканізації промислової еластомерної композиції за температури 155 °С (рис. 9).

Рівень кінетичних параметрів, отриманих за реометричними кривими вулканізації за різними методиками [6, 12] (табл. 5), вказує на збереження однакового для двох гумових сумішей індукційного періоду вулканізації (показники t_s , t_i) та часу повного витрачання прискорювача в процесі зшивання (t_{dis}). Це свідчить про подібність механізму сірчаної вулканізації на початковій стадії вулканізації – утворення дійсного

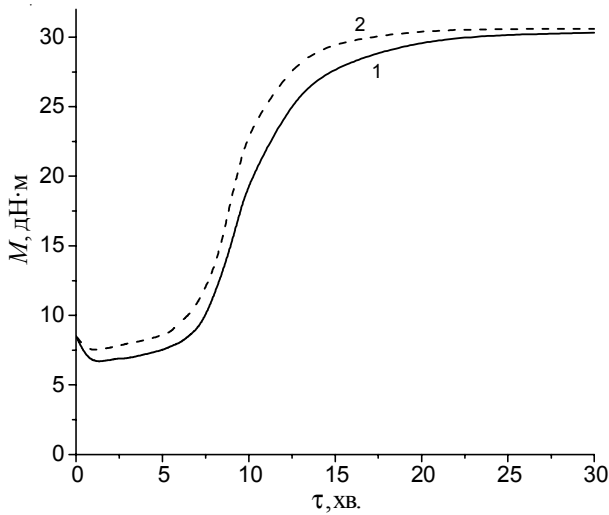


Рис. 9. Кінетичні криві сірчаної вулканізації протекторних еластомерних композицій зі стеариновою кислотою (1) і ЧАС-1 (2)

агента вулканізації за наявності різних органічних активаторів. Відмінність дії ЧАС від стеаринової кислоти полягає в її більш високій активності в головному періоді вулканізації. За наявності ЧАС-1 підвищується швидкість вулканізації більше ніж на 20 % і на третину – константа швидкості вулканізації промислової гумової суміші (табл. 5). Що, вірогідно, пов’язано з більш високою активністю функціонально активних угруповань ЧАС у складі дійсного агента вулканізації щодо стеаринової кислоти.

Заміна стеаринової кислоти на ЧАС позитивно впливає на рівень фізико-механічних властивостей гум за нормальних умов, за температури 100 °С, після теплового старіння (табл. 6). Істотно покращуються динамічні показники гум. Так, втомна витривалість гум з ЧАС при багаторазовій деформації при 100 %-вому подовженні за нормальних умов випробувань зростає на 17 %, а після теплового старіння (120 °С, 12 год.) –

майже в два рази (табл. 6).

Тобто, застосування сполуки ЧАС-1 замість стеаринової кислоти в рецептурі гумової суміші протекторного типу позитивно впливає на кінетику їх вулканізації в головному періоді та формування рівня фізико-механічних властивостей гум за статичних і динамічних умов випробувань.

Висновки.

Отже, в результаті виконаних досліджень синтезованих за розробленими методиками четвертинних амонієвих солей з сировини рослинного походження встановлено, що найбільш близькими до промислового імпортного органічного активатора вулканізації полідієнів стеаринової кислоти за впливом на формування технологічних, кінетичних і фізико-механічних характеристик еластомерних композицій є сполуки, котрі мають у своїй будові фрагменти тризоціанату рицинової олії і фурфурілового спирту. Четвертинні амонієві солі на основі фурфуролу за вмісту 1,5 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуку прискорюють вулканізацію полідієнів на основних стадіях процесу на рівні прискорювачів.

Показано, що концентраційна залежність формування властивостей ненаповнених еластомерних композицій за наявності дослідних четвертинних амонієвих солей відрізняється від впливу відомого активатора стеаринової кислоти – з підвищенням вмісту ЧАС у межах 0,75–2,25 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуку СКМС-30 АРК процес сірчаної вулканізації уповільнюється.

Застосування сполуки ЧАС-1, синтезованої на основі тризоціанату рицинової олії, фурфурілового спирту, дибутиламіну та хлористого бензилу замість стеаринової кислоти в рецептурі гумової суміші протекторного типу забезпечує якісне співвідношення параметрів її сірчаної вулканізації та підвищує рівень фізико-механічних властивостей.

Синтезовані за вітчизняними методиками з

Таблиця 5. Технологічні та вулканізаційні характеристики промислових еластомерних композицій на основі каучуків СКІ-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 для виготовлення протектора шин з різними органічними активаторами вулканізації

Показник	Тип і вміст органічного активатора, мас. ч.	
	Стеаринова кислота	ЧАС-1
	2,0	2,0
Пластичність за Каррером, ум. од.	0,38	0,36
Еластичне поновлення, мм	0,6	0,7
Когезійна міцність, МПа	0,19	0,19
Вулканізаційні характеристики за T = 155 °С:		
час початку вулканізації (t _s), хв.	6,7	6,5
час досягнення оптимуму вулканізації (t _{C90}), хв.	15,0	13,4
швидкість вулканізації (R _v), хв. ⁻¹	12,0	14,5
швидкість вулканізації (Mtc90 – Mts / t _{C90} - t _s), дН·м/хв.	2,3	2,8
індукційний період зшивання (t _i), хв.	7,8	7,5
час повного витрачання прискорювача (t _{dis}), хв.	9,1	9,0
константа швидкості вулканізації (k), хв. ⁻¹	0,15	0,20

Таблиця 6. Фізико-механічні властивості еластомерних композицій на основі каучуків СКІ-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 для виготовлення протектора шин з різними органічними активаторами вулканізації

Показник	Тип і вміст органічного активатора, мас. ч.	
	Стеаринова кислота	ЧАС-1
	2,0	2,0
Умовне напруження при 300 %-му подовженні (f_{300}), МПа:		
н.у.	8,4	8,4
100 °С	7,1	8,1
100 °С x 12 год.	12,9	14,2
100 °С x 24 год.	13,6	14,2
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа:		
н.у.	20,6	24,2
100 °С	11,9	14,0
100 °С x 12 год.	19,3	20,4
100 °С x 24 год.	18,0	19,4
Відносне подовження при розриві (ϵ), %:		
н.у.	570	650
100 °С	490	560
100 °С x 12 год.	410	430
100 °С x 24 год.	440	450
Еластичність (S), ум.од.:	32	32
Твердість (H), ум.од.	66	66
Динамічні характеристики		
Втомна витривалість гум при багаторазовій деформації ($\epsilon_{\text{дин.}}=100\%$), тис. циклів:		
н.у.	300,5	388,3
120 °С x 12 год.	16,8	33,3

поновлюваної вітчизняної біосировини рослинного походження ЧАС можуть бути рекомендовані для подальших досліджень у складах еластомерних композицій для

виготовлення шин і гумотехнічних виробів з метою розширення асортименту вулканізаційно-активних інгредієнтів та імпортозаміщення.

Література

1. *Shershnev V.A.* O nekotorych aspektach sernoy vulkanizatsii polidienov [About some aspects of sulfur vulcanization of polydienes]. *Kauchuk I Rezina*, 1992, no 3: 17–20. (in Russian).
2. *Dontsov A.A.* Protsessi stryktirovaniya elastomerov [Processes of structuring elastomers]. *Khimia*, Moscow, 1978: 288 (in Russian).
3. *Inсарова G.V.* Vliyaniye poverhnostno-aktivnykh vestestv na pererabotky rezinovykh smesei I svoystva rezin [Influence of surface-active substances on processing of rubber stocks and property of rubbers]. *TNIITeneftchim*, Moscow, 1980: 79 (in Russian).
4. *Pichugin A.M.* Materialovedcheskie aspekti sozdaniya shinnich rezin [Aspects of materials science of creation of tire rubbers]. *VPK NPO «Mashinostroenie»*, Moscow, 2008: 383 (in Russian).
5. *Bloch G.A.* Organicheskie yskoriteli vulkanizatsii kaychykov [Organic vulcanization accelerators of rubbers]. *Khimia*, Leningrad, 1972: 560 (in Russian).
6. *Ovcharov V.I., Burmistr M.V., Tutin V.A., Verbas V.V., Smirnov A.G., Naymenko A.P.* Svoystva resinovykh smesey i resin: otsenka, regyirovaniye, stabilizatsiya [Properties of rubber mixes and rubbers: estimation, regulation, stabilization]. *Izd. dom «SANT-TM»*, Moscow, 2001: 400 (in Russian).
7. *Ovcharov V.I., Kyzmenko N.Ya., Sokolova L.A., Kyzmenko M.O.* Viktoristannia modifikovanih polimernich dobavok v elastomernich kompositsiyah na osnovi dienovykh kaychykiv [Use of the modified polymeric additives in elastomeric compositions on a basis Use of the modified polymeric additives in elastomeric compositions on a basis diene rubbers]. *Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii*, 2007, no. 1: 107–112 (in Ukraine).
8. *Ovcharov V.I., Sokolova L.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V., Bysko N.A.* Osoblivosti protsessy sirchanoi vulkanizatsii polidieniv za nayavnosti chetvertinnich amonievich soley [Features of process sulfuric vulcanization of polydienes in the presence of the quarternary ammonium salt]. *Polymeric Journal*, 2008, **30**, no. 3: 227–232 (in Ukraine).
9. *Ovcharov V.I., Sokolova L.A., Matyas O.P., Grishchenko V.K., Barantsova A.V.* Chetvertinni amonievi soli z sirovini roslinnogo pohodjennia yak aktivatori vulkanizatsii tsis-1,4-polyisopreny [Quaternary ammonium salts synthesized from raw material of a vegetative origin as activators of vulcanization cis-1,4-polyisoprene]. *Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii*, 2010, no. 4: 93–98 (in Ukraine).
10. *Ovcharov V.I., Sokolova L.A., Ohtina O.V., Grishchenko V.K., Barantsova A.V.* Spolyki z

kvaternizovanim atomom nitrogen na osnovi biosirovini v protsessach sirchanoi vulkanizatsii [Compounds with quaternaries atom of nitrogen based on the bioraw material in processes of polydiene sulfuric vulcanization]. *Polymeric J.*, 2014, **36**, no. 2: 199–206. (in Ukraine).

11. Orlov V.U., Komarov A.M., Liapina L.A. Proisvodstvo i ispolzovanie technigheskogo yglroda dlia rezin [Production and use of technical carbon for rubbers]. Izd. Aleksandr Rytman, Yaroslavl, 2002: 512 (in Russian).

12. Kuzminsky A.S., Kavun S.M., Kirpichev V.P. Fisiko-himicheskie osnovi polychenia, pererabotki i primeneniya elastomerov [Physical and chemical bases of receiving, processing and use of elastomers]. Khimia, Moscow, 1976: 368 (in Russian).

13. Machlis F.A., Fediykin D.L. Terminologicheskii spravochnik po rezine [Terminological reference book on rubber]. Khimia, Moscow, 1989: 400 (in Russian).

Надійшла до редакції 1 серпня 2017 р.

Свойства полидиенов, полученных в присутствии четвертичных аммониевых солей из сырья растительного происхождения как активаторов вулканизации

В. И. Овчаров¹, Л. О. Соколова¹, Л. Р. Юсупова¹, В. К. Грищенко², А. В. Баранцова²

¹ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
8, пр. Гагарина, Днепро, 49005, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Синтезированы новые четвертичные аммонийные соли (ЧАС) из сырья растительного происхождения. Исследовано влияние исходных веществ для синтеза на эффективность ЧАС как органического активатора серной вулканизации. Проведены реокинетические и физико-механические исследования ненаполненных эластомерных композиций на основе бутадиен-метилстирольного каучука марки СКМС-30 АРК, композиций протекторного типа на основе каучуков общего назначения с ЧАС в составе серных вулканизирующих систем. Исследованные ЧАС в качестве альтернативного заместителя стеариновой кислоты обеспечивают более интенсивный процесс серной вулканизации и высокий уровень физико-механических свойств вулканизатов.

Ключевые слова: карбоцепные диеновые каучуки, эластомерные композиции, активация серной вулканизации, четвертичные аммониевые соли, биосырье, свойства.

Properties of polydienes in the presence of quaternary ammonium salts from raw materials as vulcanization activators

V. I. Ovcharov¹, L. O. Sokolova¹, L. R. Jusupova¹, V. K. Grishchenko², A. V. Barantsova²

¹«Ukrainian State Chemical - Technological University»

8, Gagarin ave., Dnipro, 49005, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kiyv, 02160, Ukraine, oligomer8@bigmir.net

One of basic processes of synthesis of rubber goods is vulcanization. In the course of curing organic vulcanization activators have the significant role. Vulcanization activators with bathotonic properties capable not only to influence positively kinetics and extent of sulphur vulcanization of polydienes and to improve properties of rubbers and products from them are considered to be perspective.

The purpose of this work was synthesis of the new quaternary ammonium salts from raw materials of a vegetable and investigation of their influence as organic activators on the kinetics of sulphur vulcanization, the properties of elastomeric compositions on the basis of carbon-chain diene rubbers of general purpose. The new quaternary ammonium salts (QAS) from raw materials have been synthesized. The structure received quaternary ammonium salts have been confirmed by IR-spectroscopy. Influence of initial substances for synthesis on effectiveness of QAS as organic activator of sulphur vulcanization was investigated. Rheokinetic and physic-mechanical researches of unfilled elastomeric compositions based on the SKMS-30 ARC brand butadiene-methyl styrene rubber compositions of tire-tread type based on the general-purpose rubbers with QAS as a part of the sulphuric curing systems was conducted. The investigated QAS as the alternate substitute of stearic acid provides more intensive process of sulphur vulcanization and a high level of physico-mechanical properties of cured stocks.

Keywords: carbon-chain diene rubbers, elastomeric compositions, activation of sulphur vulcanization, quaternary ammonium salts, raw biomaterials, properties.