

УДК 678.044:541.64

В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, О.П. Матяс, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова

ЧЕТВЕРТИННІ АМОНІЄВІ СОЛІ З СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ЯК АКТИВАТОРИ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ЦИС-1,4-ПОЛІЗОПРЕНУ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

З метою подальшого вивчення зв'язку «структура-активність» досліджено в якості активаторів сірчаної вулканізації цис-1,4-поліізопрену марки СКІ-3 ряд четвертинних амонієвих солей, синтезованих за наведеною схемою з сировини рослинного походження. За впливом на кінетичні показники вулканізації досліджені сполуки переважають традиційну стеаринову кислоту.

Найпоширенішим при виробництві більшості гумових виробів залишається процес сірчаної вулканізації. Склад сучасної сірчаної вулканізуючої системи доволі складний, і він в значній мірі відповідає за формування властивостей гумових сумішей та гум [1]. Значну роль в цьому процесі відіграють активатори вулканізації [2]. Та в зв'язку з відсутністю вітчизняного виробництва органічних активаторів вулканізації актуальним постає їх пошук та синтез з використанням вітчизняної сировини та технології.

Перспективними слід вважати активатори вулканізації класу четвертинні амонієві солі (ЧАС).

Ще з 60-х років минулого сторіччя в УДХТУ (ДХТІ) під керівництвом Блоха Г.А. розгорнуто дослідження ЧАС як компонентів вулканізуючих систем гумових сумішей на основі каучуків загального та спеціального призначення, що ефективно активують їх сірчану вулканізацію і покращують властивості гум [3]. Однак, і сьогодні ці інгредієнти не знайшли широкого використання через недостатню сировинну базу для їх синтезу. Тому важливим залишається подальший пошук і впровадження в гумове виробництво катіоактивних ЧАС, синтезованих з доступної сировини.

Раніше [4] нами встановлено, що ЧАС, от-

римані з нафтохімічної сировини вітчизняного виробництва, є перспективними активаторами вулканізації полідієнів. Привертає увагу також можливість отримання ЧАС з сировини рослинного походження. Тому метою нашої роботи став синтез нових четвертинних амонієвих солей із сировини на основі касторової оливи або фурфуролу будови (схема 1) та дослідження синтезованих солей в якості активаторів вулканізації дис-1,4-поліізопрену.

Синтез четвертинних амонієвих солей виконано за дво- (ЧАС-1, ЧАС-4) або трихстадійними

(ЧАС-2, ЧАС-3) схемами. Так, наприклад, згідно з наведеною нижче схемою 2, на першій стадії синтезу ЧАС-1 0,04 моля гідразиду касторової оливи (ГКМ), розбавленої бензолом (40%-ний розчин), обробляли 0,08 моля моногліцеридового естеру (Erodil-748). Реакційну суміш нагрівали до температури 100⁰С і витримували, перемішуючи, протягом 3 год. На другій стадії до отриманої речовини додавали хлористий бензил (0,04 моля). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 8 год. У результаті реакції отримано мастилоподібну речовину білого кольору.

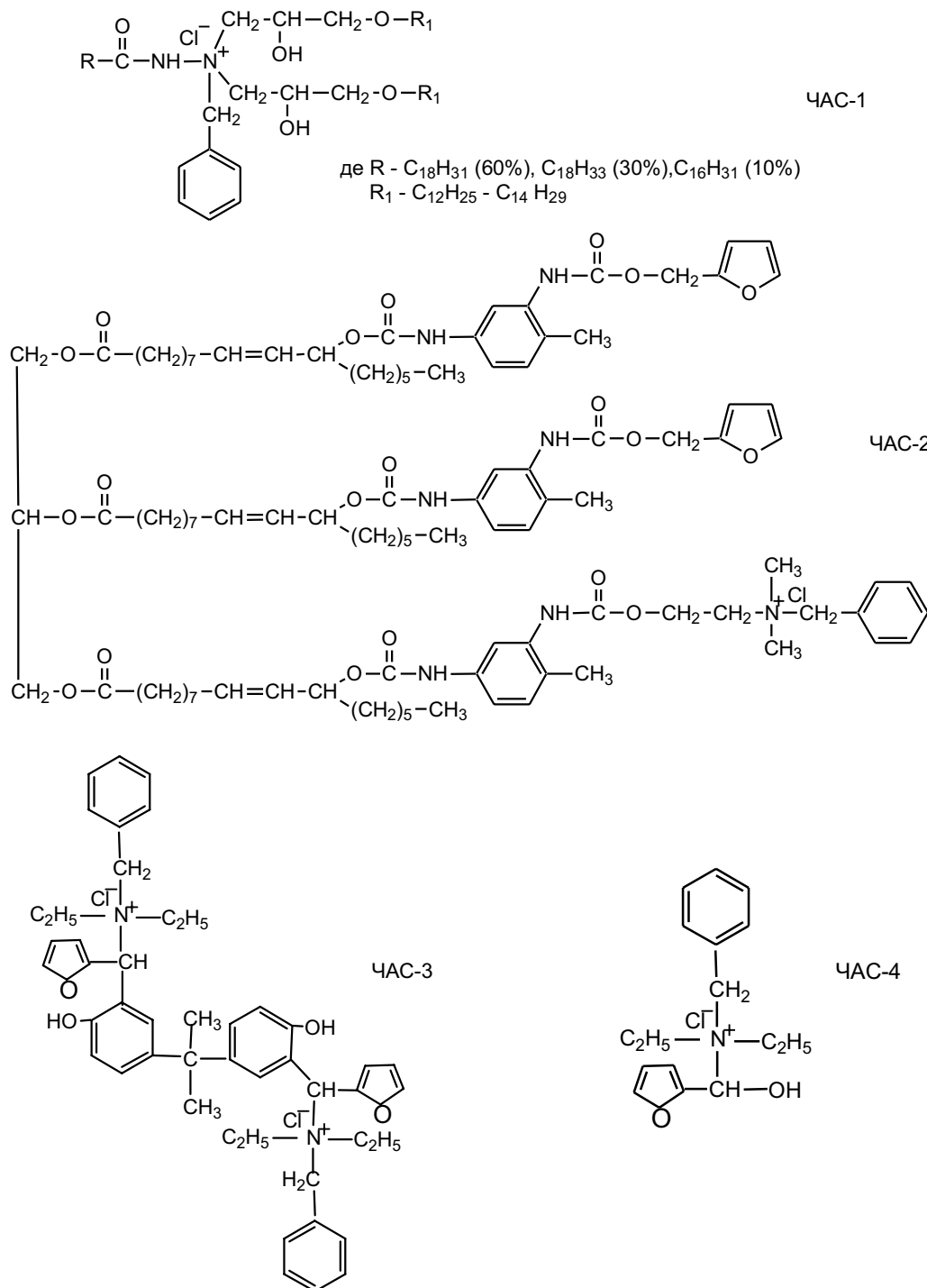


Схема 1

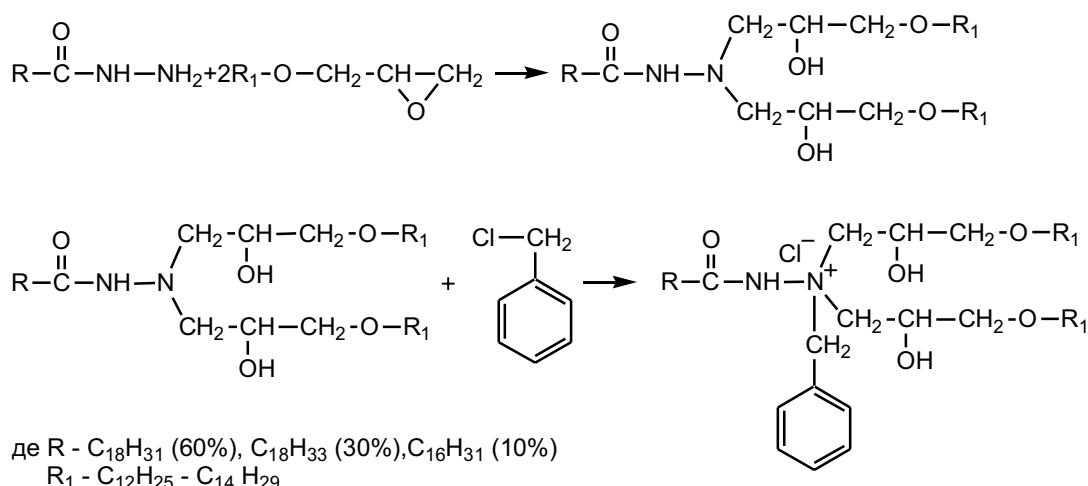


Схема 2

Протікання реакцій та будова отриманих продуктів підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1,2). Порівняння ІЧ-спектрів (рис. 1) продуктів реакції (крива 1 та 2) та базових реагентів (ГКМ (крива 3), Erodil-748 (крива 4) та хлористий бензил (крива 5)) підтверджує протікання реакції за наведеною вище схемою. Зокрема, спектр ГКМ має складну широку полосу валентних коливань NH-груп з двома піками 3318 та 3298 см⁻¹ та відповідно дві полоси деформаційних коливань NH-груп 1599 та 1536 см⁻¹, які відповідають коливанням гідразидної групи, а також валентні коливання C=O-груп (1657 см⁻¹) та NH₂-груп (1630 см⁻¹). Разом з тим, присутність в ГКМ полоси поглинання 1742 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням C=O-груп та полоси поглинання 1169 см⁻¹ C—O—C-груп, показують наявність в даній сполуці естерних груп, що демонструє наявність в ГКМ домішок рослинної оливи.

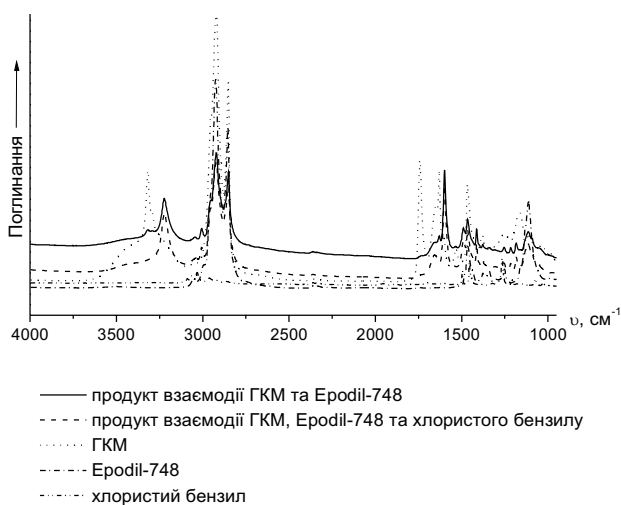


Рис. 1. ІЧ-спектри в діапазоні 4000–950 см⁻¹ четвертинної амонієвої солі (ЧАС-1: продукт взаємодії ГКМ, Erodil-748 та хлористого бензилу) та індивідуальних реагентів, використаних для її синтезу

Невеликі зміни в спектрах продукту, наведені на рис. 2, пояснюються малою інтенсивністю полоси коливань епоксидної групи, яка може бути розміщена в області 913 см⁻¹ та 846 см⁻¹ на спектрі Erodil-748.

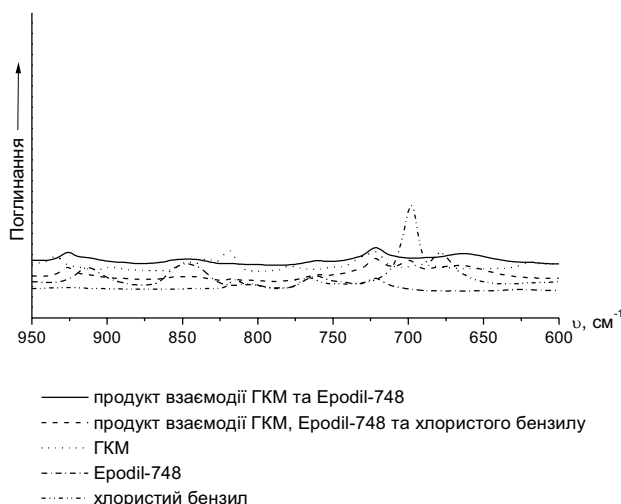


Рис. 2. ІЧ-спектри в діапазоні 950-600 см⁻¹ четвертинної амонієвої солі (ЧАС-1: продукт взаємодії ГКМ, Erodil-748 та хлористого бензилу) та індивідуальних реагентів, використаних для її синтезу

За подібною методикою виконаний синтез четвертинних амонієвих солей ЧАС-2, ЧАС-3, ЧАС-4, які є в'язкі прозорі рідини помаранчевого (ЧАС-2) або коричневого (ЧАС-4) кольору, чи мастилоподібну речовину коричневого кольору (ЧАС-3).

Дію синтезованих в роботі ЧАС в якості активаторів сірчаної вулканізації досліджено в модельних ненаповнених еластомерних композиціях на основі ненасиченого карбоцепного ізопренового каучука марки СКІ-3 складу (мас.ч.): каучук — 100,0; сірка — 2,0; оксид цинку — 5,0; сульфенамід Ц — 0,8; активатор вулканізації —

2,0. В контрольних гумових сумішах органічний активатор був відсутній, або в рівномасовій кількості містилась традиційно вживана стеаринова кислота. Виготовлення гумових сумішей відбувалось в дві стадії: маточну гумову суміш виготовляли в лабораторному гумозмішувачі ($V=2 \text{ дм}^3$) за температури вигрузки 75°C ; введення активаторів проводилося на лабораторних вальцях. Дослідження кінетики сірчаної вулканізації гумових сумішей проведено за температур 155°C , 160°C , 175°C та фізико-механічних випробувань гум в оптимумі вулканізації за 155°C згідно діючих стандартів та відомих методик [5].

Вплив типу четвертинної амонієвої солі на кінетику вулканізації цис-1,4-поліізопрену за температури 155°C ілюструє рис. 3. В порівнянні зі стеариновою кислотою, досліджені ЧАС, в цілому, більш суттєво активують процес сірчаної вулканізації, що проілюстровано зменшенням індукційного періоду вулканізації та збільшенням максимального моменту крутіння на плато вулканізації. Активуюча дія четвертинних амонієвих солей залежить від їх типу: максимальне значення відносного ступеню вулканізації забезпечує ЧАС-1; найменший проміжок часу до початку вулканізації (мінімальне значення індукційного періоду) – ЧАС-3; найдовший проміжок часу до початку вулканізації (близький до дії стеаринової кислоти) – ЧАС-1. Тривалість індукційного періоду вулканізації в залежності від типу четвертинної амонієвої солі як активатора збільшується в послідовності: ЧАС-3 < ЧАС-4 < ЧАС-2 < ЧАС-1 (\leq стеаринова кислота).

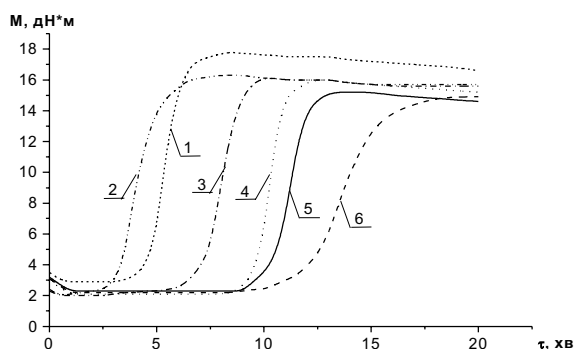


Рис. 3. Реометричні криві вулканізації за температури 155°C модельних композицій на основі СКІ-3 з 2,0 мас.ч. органічних активаторів: 1 – ЧАС-4; 2 – ЧАС-3; 3 – ЧАС-2; 4 – ЧАС-1; 5 – стеаринова кислота; 6 – органічний активатор відсутній

За даними обчислень результатів реометрії (табл. 1) значення показника час початку вулканізації t_s композицій з СКІ-3 в залежності від активатора відрізняються в 2–3 рази; показника час досягнення оптимуму вулканізації t_{C90} – в 2 рази; показника швидкість вулканізації V_C – в 1,2 рази. Чим активніша ЧАС як активатор на стадії індукційного періоду вулканізації, тим коротший час досягнення оптимуму вулканізації при майже однаковій і одночасно високій (по відношенню до композицій зі стеариновою кислотою) швидкості вулканізації в головному періоді.

Визначений вплив типу четвертинної амонієвої солі на кінетичні параметри процесу сірчаної вулканізації СКІ-3, що отримані з реометричних кривих за методикою [6]. Їх перевага за активу-

Таблиця 1

Вплив четвертинних амонієвих солей на формування комплексу технологічних та фізико-механічних властивостей модельних композицій на основі СКІ-3

Показники	Тип активатора вулканізації					
	ЧАС-1	ЧАС-2	ЧАС-3	ЧАС-4	Стеаринова кислота	Без активатора
Пластичність	0,71	0,71	0,70	0,72	0,69	0,64
Вулканізаційні характеристики при 155°C						
M_L , дН·м	1,8	2,0	2,2	2,9	2,2	2,1
$M_{HR} - M_L$, дН·м	14,2	14,6	14,4	14,9	13,0	12,8
T_S , хв	9,0	6,5	3,2	4,4	9,5	11,1
T_{C90} , хв	10,9	9,2	5,4	6,4	11,9	15,7
V_C , дН·м/хв	6,20	5,41	6,55	7,45	4,46	2,29
Властивості гум в оптимумі вулканізації при 155°C						
f_{300} , МПа: н.у.	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8
100 $^\circ\text{C}$ ×24 год	1,7	1,5	1,1	1,7	1,3	1,7
f_{500} , МПа: н.у.	2,2	1,9	1,7	2,4	1,9	2,0
100 $^\circ\text{C}$ ×24 год	3,0	3,0	2,7	2,9	2,7	3,9
f_p , МПа: н.у.	29,9	26,0	24,5	28,7	27,5	23,6
100 $^\circ\text{C}$ ×24 год	21,0	19,4	18,8	29,5	20,5	24,9
B , кН/м: н.у.	43	45	40	49	47	41
100 $^\circ\text{C}$ ×24 год	32	32	36	40	31	30
e , %: н.у.	915	860	950	890	890	870
100 $^\circ\text{C}$ ×24 год	765	750	760	790	770	655
H , ум.од. по Шору	34	34	34	36	34	34
S , %	50	50	50	54	50	54

ючою дією над стеариновою кислотою залишаються у всьому дослідженому в роботі температурному діапазоні (табл. 2). Так, наприклад, показник умовної константи швидкості вулканізації в головному періоді (k) композицій з найбільш активною з досліджених четвертинних амонієвих солей ЧАС-4 більш, ніж в 2 рази переважає даний показник композицій зі стеариновою кислотою. ЧАС-4 забезпечує значення показника k за температури 160°C на рівні даного параметра вулканізації в присутності стеаринової кислоти за температури 175°C. Тобто, ЧАС як органічні активатори в порівнянні зі стеариновою кислотою здатні забезпечити рівнозначні умовну константу швидкості вулканізації (k), тривалість індукційного періоду вулканізації (t_i) та часу повного використання прискорювача (t_{dis}) гумовим сумішам за умови зниження температури процесу вулканізації на 10–15°C. Судячи зі значень показника t_{dis} (табл. 2), ЧАС також здатні підвищувати активність прискорювачів вулканізації та знижувати температуру початку їх дії.

Таблиця 2
Кінетичні параметри процесу сірчаної вулканізації СКІ-3 з різними органічними активаторами

Показники	Тип активатора								
	ЧАС-2			ЧАС-4			Стеаринова кислота		
	Температура вулканізації, °C								
	155	160	175	155	160	175	155	160	175
$k, \text{хв}^{-1}$	0,45	0,62	0,96	0,64	0,85	2,3	0,29	0,33	0,88
$t_i, \text{хв}$	4,9	4,0	1,9	4,8	4,3	2,3	12,8	9,6	3,8
$t_{dis}, \text{хв}$	5,5	4,5	2,0	5,0	4,5	2,5	13,5	10,2	4,0

Використання ЧАС в складі гумових сумішей на основі СКІ-3 супроводжується підвищенням їх пластичності на 9–13% відносно композицій без активатора та перевищує за цим показником стеаринову кислоту (табл. 1). Дія ЧАС-4 як пом'якшувача гумових сумішей підтверджується і даними реометрії (табл. 1, показник M_L). Щодо показника відносного ступеня вулканізації СКІ-3 ($DM = M_{HR} - M_L$), то за його значенням ЧАС переважають стеаринову кислоту та за активністю впливу на нього розташовуються в ряд: ЧАС-4 > ЧАС-2 > ЧАС-3 > ЧАС-1 (>стеаринова кислота). Цікавим є той факт, що в дослідженому температурному діапазоні відносний вклад реверсії на основній стадії вулканізації СКІ-3 для композицій з ЧАС-4 менший, ніж для композицій з ЧАС-2 (рис. 4).

Результати фізико-механічних випробувань гум та визначення показників f_{300} і f_{500} в певній мірі корелюють з показником DM за даними реометрії: максимальними значеннями показників f_{300} , f_{500} володіли гуми з ЧАС-4 (табл. 1). В цілому дослідні гуми з СКІ-3 і ЧАС-4 володіли найкращими співвідношеннями пружно-міцнісних показників і переважали за комплексом властивостей

контрольну гуму зі стеариновою кислотою. Не поступалися контрольним гумам зі стеариновою кислотою також дослідні гуми з ЧАС-1 та ЧАС-2.

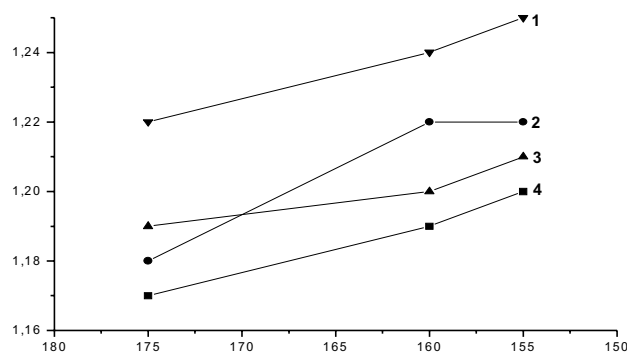


Рис. 4. До розрахунку відносного вкладу реверсії в вулканізацію СКІ-3 у присутності різних активаторів: 1 – ЧАС-4; 2 – ЧАС-2; 3 – стеаринова кислота; 4 – без активатора

Тобто, максимальною активуючою дією за впливом на кінетичні показники вулканізації, ступінь зшивання, найкращим впливом на формування пружно-міцнісних характеристик гумових сумішей та гум з СКІ-3 володіє ЧАС-4, синтезована на основі фурфуролу та діетиламіну з мінімальною, серед досліджених ЧАС, молекулярною масою та, відповідно, максимальною концентрацією в гумовій суміші кватернізованих атомів нітрогену.

Значний індукційний період вулканізації (близький до дії стеаринової кислоти), високу швидкість та ступінь вулканізації, пружно-міцнісні характеристики забезпечує композиція на основі СКІ-3 з ЧАС-1, що синтезована на основі гідрозиду рослинної оливи та моногліцидилового естеру спиртів фракції $C_{12}-C_{14}$.

Синтезовані в роботі четвертинні амонієві солі на основі триізопанату касторової оливи, фурфуролового спирту та диметиленетаноламіну (ЧАС-2) і на основі фурфуролу, діетиламіну та бісфенолу А (ЧАС-3) з великою молекулярною масою та значною кількістю ароматичних фрагментів у структурі також здатні значно активізувати процес сірчаної вулканізації СКІ-3, але поступаються стеариновій кислоті за впливом на формування низки технологічних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій.

Таким чином, встановлено, що синтезовані в роботі четвертинні амонієві солі з сировини рослинного походження за впливом на кінетичні показники вулканізації СКІ-3 переважають традиційну стеаринову кислоту. На їх активність впливає молекулярна маса та кількість в структурі молекул ЧАС ароматичних фрагментів. Досліджені сполуки ЧАС-2, ЧАС-3, ЧАС-4 можуть бути рекомендовані як активатори для розробки швидкодіючих сірчаних вулканізуювальних систем,

що забезпечують кінетичні показники вулканізації СКІ-3 на рівні традиційної стеаринової кислоти за умови зниження температури вулканізації на 10–15°C. Дослідна сполука ЧАС-1 може бути застосована замість стеаринової кислоти в складі сірчанних вулканізувальних систем гумових сумішей на основі дієнових каучуків зі збереженням рівня їх властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Шершнев В.А.* О некоторых аспектах серной вулканизации полидиенов // *Каучук и резина.* — 1992. — № 3. — С.17-20.

2. *Донцов А.А.* Процессы структурирования эластомеров. — М.: Химия, 1978. — 288 с.

3. *Блох Г.А.* Органические ускорители вулканизации каучуков. — Л.: Химия, 1972. — 560 с.

4. *Властивості еластомерних композицій з четвертинними амонієвими солями* / Овчаров В.І., Соколова Л.О., Баранцова А.В., Агєєва В.В., Грищенко В.К. // *Вопросы химии и хим. технологии.* — 2007. — № 5. — С.151-156.

5. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация* / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнова А.Г. и др. — Москва: Изд. дом САНТ-ТМ, 2001. — 400 с.

6. *Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. — М.: Химия, 1976. — 368 с.

Надійшла до редакції 30.03.2010