

УДК 678.044:541.64+678.046.3

Особливості процесу сірчаної вулканізації полідієнів за наявності четвертинних амонієвих солей

В.І. Овчаров¹, Л.О. Соколова¹, В.К. Грищенко², А.В. Баранцова², Н.А. Бусько²

¹Український державний хіміко-технологічний університет
8, пр. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49000, Україна

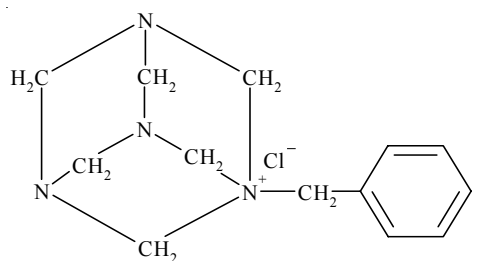
²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджена кінетика та хімізм процесу сірчаної вулканізації полідієнів за наявності четвертинної амонієвої солі (ЧАС), синтезованої з доступної вітчизняної сировини. Встановлено, що ЧАС є не лише прискорювачем вулканізації малої активності, а також може бути використана як поліфункційна добавка за відсутності в суміші активатора вулканізації. На відміну від традиційних прискорювачів вулканізації, ЧАС, вірогідно, не взаємодіє безпосередньо з каучуком і не викликає його зшивання. Однак, ЧАС легко вступає в реакцію з сіркою, тобто початковим актом є утворення аддукту – полісульфідного агента вулканізації, який взаємодіє з каучуком з отриманням активних продуктів приєднання та в подальшому – вулканізаційної сітки.

Перспективним напрямом модифікації мінеральних наповнювачів з метою їх інтеркаляції та отримання нанокомпозитів у матриці полімерного матеріалу є обробка мінералів сполуками, що містять кватернізований атом азоту [1–4]. Використання інтеркальованих силікатів дає змогу забезпечити цінний комплекс покращених фізико-механічних властивостей еластомерних композицій [5]. Для отримання інтеркальованих форм шаруватого алюмосилікату бентоніту широкого використання набули катіоноактивні четвертинні амонієві солі (ЧАС) [6–7]. Введення модифікованих ЧАС форм бентоніту в еластомерні композиції на основі полідієнів дає змогу покращити пружно-міцнісні властивості вулканізованих, підвищити адгезійні характеристики гум в еластомертекстильних та еластомерметалокордних системах і, на відміну від більшості мінеральних інгредієнтів, інтенсифікувати процес сірчаної вулканізації. В рецептуробудуванні еластомерних композицій нехтувати ефектом зміни кінетики вулканізації недопустимо. Крім того, сьогодні не існує єдиної думки щодо ролі (активатор, прискорювач, каталізатор) ЧАС у процесі сірчаної вулканізації [8–10].

Тому метою роботи стало подальше вивчення особливостей кінетики та хімізму процесу сірчаної вулканізації полідієнів за наявності ЧАС для їх більш ефективного використання в складах сірчаних вулканізувальних систем та як компонентів інтеркальованих силікатів у складах полімерних нанокомпозитів на основі дієнових еластомерів.

Як об'єкт дослідження була використана ЧАС такої будови:



синтезована з доступної вітчизняної сировини.

Вплив ЧАС на кінетику вулканізації досліджено в стандартних ненаповнених еластомерних композиціях на основі ненасичених карбоцепних каучуків ізопренового (марки СКІ-3) та бутадієн-метилстирольного (марки СКМС-30 АРК). Як вулканізуючий агент використана сірка (в композиції з СКІ-3 сірки – 1,0 мас. ч., з СКМС-30 АРК сірки – 2,0 мас. ч.), як активатори – стеаринова кислота (СКІ-3 – 2,0 мас. ч.) та оксид цинку (СКІ-3, СКМС-30 АРК – 5,0 мас. ч.) [11]. Гумові суміші виготовлені на лабораторних вальцах (Пд 320 160/160).

Зразки для випробувань вулканізовані за оптимальними режимами на гідравлічних пресах з електричним обігрівом (160–600 Е). Кінетика вулканізації гумових сумішей вивчена на віброреометрі фірми „Monsanto”. Вулканізаційні характеристики розраховані за діючою методикою [12]. Випробування гумових сумішей, їх вулканізованих та обробка результатів проведені відповідно до діючих стандартів і методик [13].

Термограми індивідуальних інгредієнтів вулканізувальної системи, їх бінарних композицій і повних

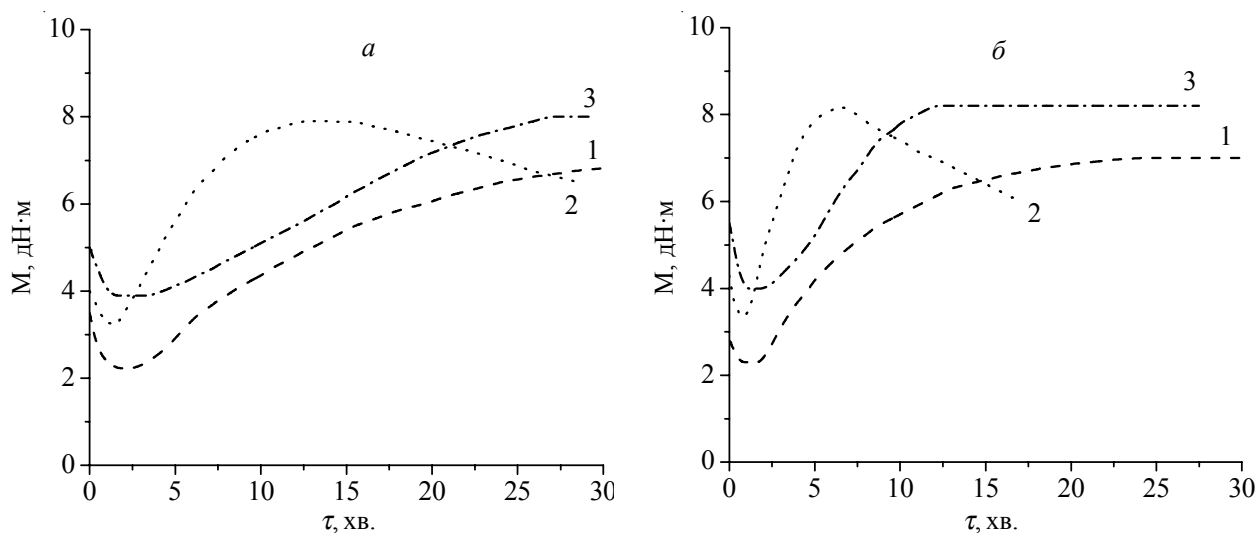


Рис. 1. Кінетичні криві сірчаної вулканізації за температур 165 (а) та 175 °С (б) стандартних еластомерних композицій на основі СКІ-3 з використанням еквімольних концентрацій різних типів прискорювачів вулканізації: 1 – 2-МБТ (0,42); 2 – ДФГ (0,52) і 3 – ЧАС (0,67 мас. ч.)

систем отримані на диференційно-скануючому калориметрі (ДСК) типу ДСМ-2 М при швидкості нагріву 5 град./хв. Зразки для ДСК підготовлені з розрахунку складу вулканізувальної системи еластомерної композиції на основі СКМС-30 АРК. ІЧ-спектри зняті на ІЧ-Фур'є спектрометрі фірми Bruker, зразки підготовлені пресуванням таблеток КВг з індивідуальними складовими сірчаної вулканізувальної системи та їх комбінаціями.

В наших роботах [14, 15] встановлено, що запропонована ЧАС може бути використана як ефективний активатор, зі значним зниженням ефективної енергії активації процесу сірчаної вулканізації, та як прискорювач.

Порівняльна оцінка активності ЧАС з відомими

прискорювачами сірчаної вулканізації при еквімольному дозуванні в еластомерних композиціях на основі СКІ-3 показала, що за температур вулканізації 165 і 175 °С ЧАС більш активна ніж 2-меркаптобензтіазол (2-МБТ), але поступається дифенілгуанідину (ДФГ) (рис. 1). Характер кінетичних кривих ЧАС ідентичний кривій з 2-МБТ, тобто протікання реверсії за підвищених температур не спостерігається. В результаті обчислення кінетичних кривих встановлено, що за температури 165 °С найбільше значення максимального моменту крутіння має композиція з вмістом ЧАС, це значення на 15 % вище ніж композиції з 2-МБТ. За температури 175 °С введення ЧАС скорочує час досягнення оптимуму вулканізації в 1,5 рази в порівнянні з 2-МБТ і в 2 рази підвищує швидкість вулканізації.

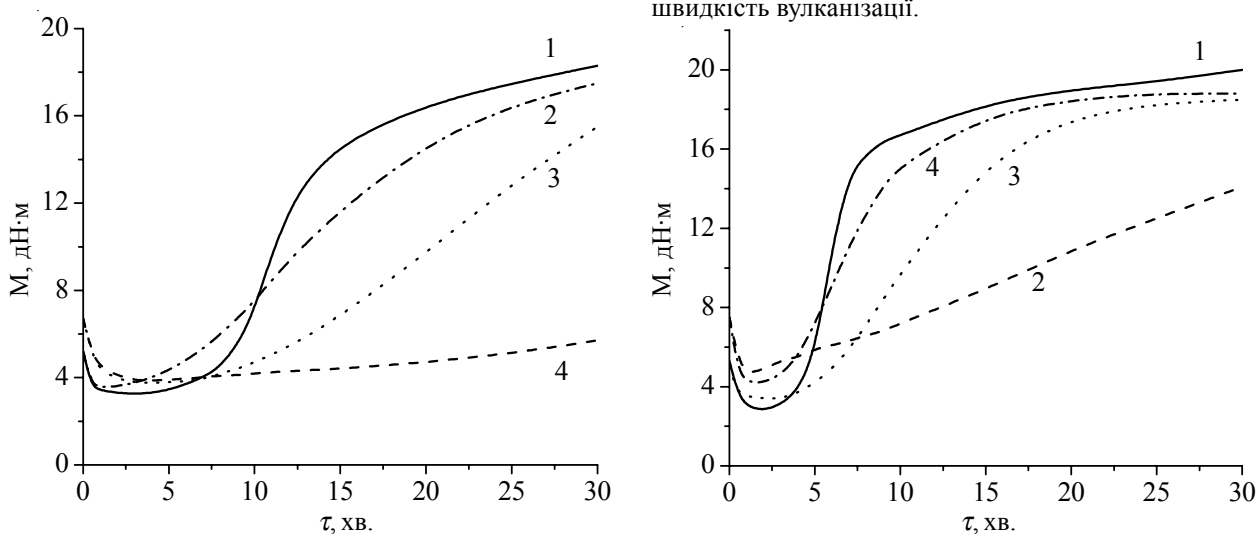


Рис. 2. Кінетичні криві сірчаної вулканізації за температур 165 (а) та 175 °С (б) стандартних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з варіацією складу вулканізувальної системи: 1 – Контр. – ДБТД (3,0), сірка (2,0), оксид цинку (5,0) і стеаринова кислота (1,5 мас.ч.); 2 – стеаринова кислота (1,5), сірка (2,0) і оксид цинку (5,0 мас.ч.); 3 – ЧАС (1,5), сірка (2,0) і оксид цинку (5,0 мас.ч.); 4 – ДФГ (1,5), сірка (2,0) і оксид цинку (5,0 мас.ч.).

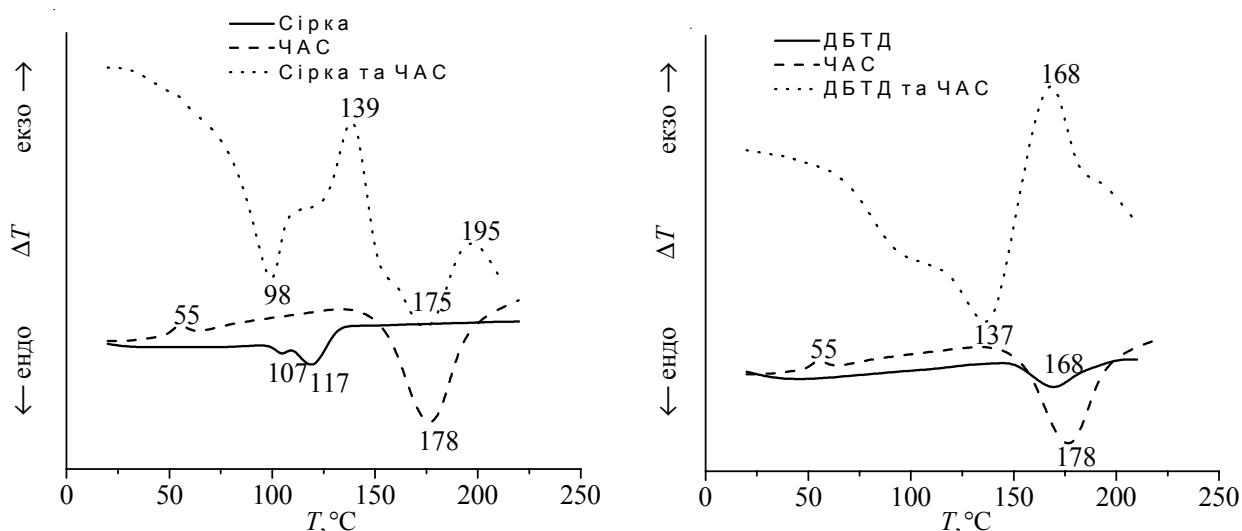


Рис. 3. Термограми індивідуальних складових сірчаної вулканізувальної системи та бінарних комбінацій ЧАС з сіркою (а) та ДБТД (б)

Отже, за умови еквімолярної концентрації прискорювачів вулканізації, ЧАС більш активна ніж 2-МБТ і поступається ДФГ. Процес вулканізації композицій на основі СКІ-3 за наявності ЧАС і підвищених температур відбувається без реверсії, на відміну від ДФГ.

Аналіз кінетичних кривих вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК за температур 165 і 175 °С (рис. 2) показав, що ЧАС здатна до зшивання каучуку за відсутності активатора вулканізації – стеаринової кислоти. Слід відмітити значний вплив температури на активність ЧАС. За температури 175 °С кінетична крива суміші з ЧАС максимально наближається до такої для суміші з ДФГ. Але, на відміну від ДФГ та контрольної композиції, ЧАС збільшує індукційний період вулканізації та має меншу швидкість вулканізації. Обчислення кінетичних кривих показало, що за температури 175 °С максимальний момент крутіння композиції з ЧАС (18,5 дН·м) наближається до значення композиції з ДФГ (18,7 дН·м), відносний ступінь зшивання у композиції з ЧАС (15,1 дН·м) дещо вищий, ніж у ДФГ (14,7 дН·м).

Отже, ЧАС може бути використана як прискорювач сірчаної вулканізації полідієнів за відсутності активатора. Активність ЧАС при цьому наближається до ДФГ.

Методом ДСК вивчена можливість взаємодії ЧАС з інгредієнтами сірчаної вулканізувальної системи. Аналіз термограм ДСК бінарної системи «сірка – ЧАС» (рис. 3а) в порівнянні з індивідуальними компонентами показав, що ЧАС у цій системі забезпечує зниження з 107 до 98 °С температури переходу сірки з α - в β -модифікацію та температури її плавлення [16]. На відміну від кривих індивідуальних компонентів, на кривій бінарної системи за температури 139 °С відмічено екзотермічний пік, який свідчить про перебіг реакції взаємодії сірки з ЧАС ще до плавлення

самої солі (175 °С). Реакція взаємодії сірки та ЧАС досить активна, про що свідчить інтенсивність піка. До того ж слід відмітити, що реакція взаємодії сірки та дибензтіазолілдисульфід (ДБТД), за літературними даними [18], фіксується лише ендоефектами евтектичного плавлення.

На термограмі бінарної системи «ДБТД – ЧАС» (рис. 3б) першим спостерігається ендотермічний пік за температури 137 °С, який свідчить про зниження температур плавлення обох компонентів даної системи. Далі спостерігається інтенсивний екзопік (168 °С), що характеризує досить значну глибину перебігу хімічної взаємодії ДБТД і ЧАС.

Порівнюючи діаграми бінарних систем «сірка –

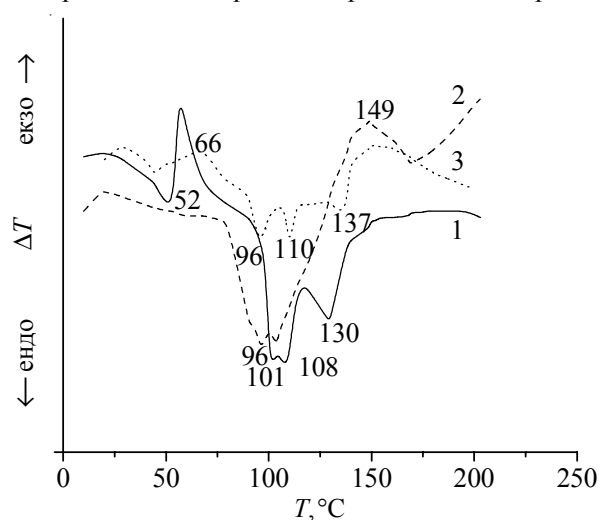


Рис. 4. Термограми сумішей компонентів сірчаної вулканізувальної системи: 1 – сірка (1,5), ДБТД (3,0), оксид цинку (5,0) і стеаринова кислота (1,5 мас. ч.); 2 – сірка (1,5), ДБТД (3,0), оксид цинку (5,0) і ЧАС (1,5 мас. ч.); 3 – сірка (1,5), ЧАС (3,0), оксид цинку (5,0) і стеаринова кислота (1,5 мас. ч.)

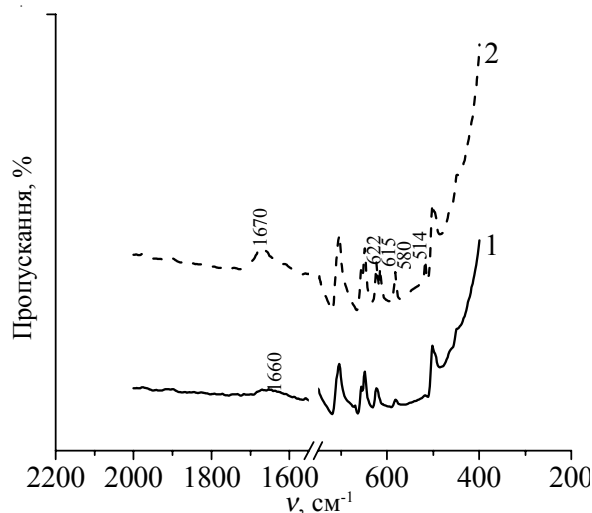


Рис. 5. ІЧ-спектри бінарних систем ЧАС з сіркою за нормальних умов (1) і після прогрівання за температури 140 °С (2)

ЧАС» і «ДБТД – ЧАС» слід відмітити, що ЧАС швидше вступає в реакцію з сіркою ніж з ДБТД. Але енергійніше відбувається взаємодія з прискорювачем ДБТД, про що свідчить інтенсивність піка.

Вивчення діаграм ДСК бінарних систем «оксид цинку – стеаринова кислота» та «оксид цинку – ЧАС» дало змогу встановити, що на відміну від активної хімічної реакції оксиду цинку зі стеариноювю кислотою, яка проілюстрована екзопіком за температури 108 °С, хімічна взаємодія оксиду цинку з ЧАС не відбувається; спостерігається лише деяке зниження температури плавлення ЧАС, вірогідно, пов'язане з незначною адсорбцією солі на поверхні оксиду цинку [19].

Аналіз термограми еталонної суміші компонентів повної стандартної сірчаної вулканізуювальної системи з ДБТД (рис. 4, крива 1), корелюючи з поглядами А.А. Мухутдінова [19], підтвердив перебіг процесу вулканізації за класичною схемою: ендоефект за температури 52 °С відповідає плавленню стеаринової кислоти; екзоефект за температури 60 °С наслідок утворення стеарату цинку, ендоефект за температури 101 °С спричинений адсорбцією складових системи на поверхні оксиду цинку, початок їх плавлення та утворення дійсного агента вулканізації (ДАВ); ендоефект за температури 108 °С є наслідком плавлення надлишку сірки; причиною утворення ендоефекту за температури 130 °С є реакція взаємодії продуктів розкладу системи.

Термограма суміші компонентів сірчаної вулканізуювальної системи, в якій стеаринова кислота замінена на ЧАС (рис. 4, крива 2), містить два евтектичні ендопіки (96 та 104 °С) за характером схожі на ендопіки термограми еталонної суміші (крива 1), але за нижчих температур. Тобто, вірогідно, адсорбція компонентів суміші на поверхні оксиду цинку та їх без-

посередня взаємодія відбуваються активніше. Хімічна реакція ЧАС з ДБТД, як і в бінарній системі, виражена на термограмі інтенсивним екзопіком, але за зниження температури з 168 до 149 °С. На даній термограмі відсутній пік в інтервалі температур 60–70 °С, що спричинено вилученням стеаринової кислоти з системи.

Термограма суміші, в якій ЧАС використана як прискорювач вулканізації (рис. 4, крива 3), має вигляд, близький до еталонної суміші. Відмічений ідентичний до модельної композиції ендопік (96 °С). Особливістю термограми є значна інтенсивність ендопіка за температури 110 °С, яка відповідає плавленню надлишку сірки. Тобто, вірогідно, внаслідок обмеженої сумісності з прискорювачем вулканізації та оксидом цинку частина сірки залишається вільною.

Аналіз комплексу випробувань ДСК показав, що з підвищенням температури ЧАС спершу вступає в реакцію з сіркою. Встановлена інертність ЧАС до оксиду цинку. За умови наявності в композиції двох прискорювачів (ЧАС і ДБТД) взаємодія їх досить активна за температури 168 °С, але їй передуює реакція ЧАС з сіркою за температури 139 °С.

Хімізм процесу сірчаної вулканізації за наявності ЧАС вивчений методом ІЧ-спектроскопії зразків індивідуальних складових вулканізуювальної системи, їх бінарних механічних сумішей за нормальних умов і після прогрівання.

Порівняльний аналіз спектрів індивідуальних речовин із спектром бінарної системи показав відсутність взаємодії ЧАС із сіркою при механічному перемішуванні за нормальних умов. Після прогріву даної бінарної системи за температури 140 °С відмічені зміни в спектрі прогрітого зразка, що, вірогідно, свідчить про хімічну взаємодію сірки з ЧАС (рис. 5). Спектр бінарної системи до прогріву має широкую полосу з максимумом 1660 cm^{-1} , а після про-

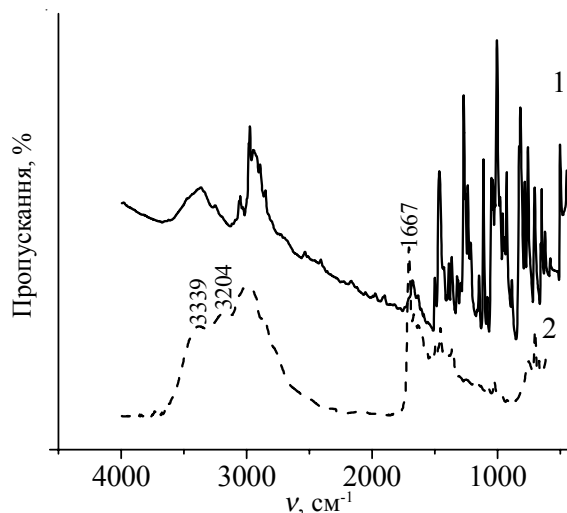


Рис. 6. ІЧ-спекти ЧАС до (1) і після прогрівання за температури 170 °С (2)

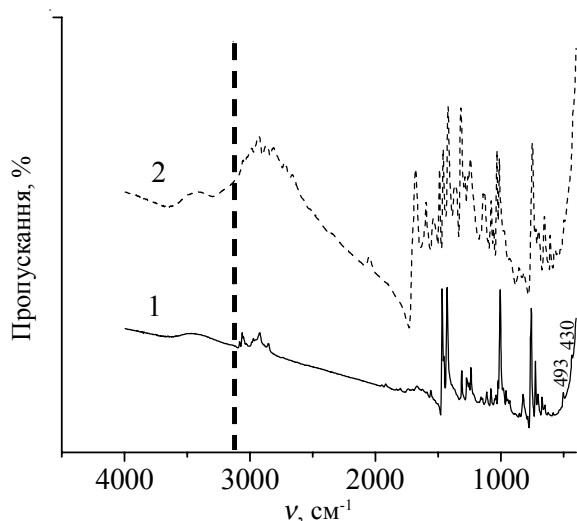


Рис. 7. ІЧ-спектри бінарних систем ЧАС та ДБТД за нормальних умов (1) і після прогрівання за температури 170 °С (2)

гріву системи на спектрі з'явилась вузька полоса з максимумом 1670 cm^{-1} , яка відповідає деформаційним (δ) коливанням N–H зв'язків. В області 450–650 cm^{-1} на спектрі прогрітої системи спостерігається утворення нових піків з максимумами (514 cm^{-1} , дублет 622 та 615 cm^{-1}) і підвищення інтенсивності існуючих (580 cm^{-1}), що відповідає валентним (ν) коливанням C–S зв'язків. Тобто відбувається хімічна взаємодія солі ЧАС з сіркою з утворенням зв'язків C–S і нових функціональних груп N–H.

ІЧ-спектр бінарної композиції оксид цинку та ЧАС за нормальних умов та після прогріву за температури 110 °С описується полосами ν та δ самої солі, на відміну від бінарної системи оксид цинку та стеаринова кислота. Така тенденція свідчить про відсутність хімічної взаємодії ЧАС з оксидом цинку.

При вивченні ІЧ-спектрів композиції ДБТД і ЧАС після нагрівання виникла необхідність у вивченні індивідуальних компонентів за температури 170 °С. Спектри базового та прогрітого ДБТД не відрізняються. Зовсім інша картина спостерігається для ЧАС

(рис. 6). При прогріванні солі практично повністю перерозподілились піки в області 600–1600 cm^{-1} , які відповідають δ коливанням C–H зв'язків циклічного групування. Це свідчить про розкладання солі по цих групах з утворенням нових груп і піків на спектрі: 3339, 3204 та 1667 cm^{-1} , які свідчать про утворення нових функціональних груп азоту (NH, NH₂).

Основні зміни бінарних систем ДБТД та ЧАС до та після прогрівання (рис. 7) такі: 1) в області ν та δ C–H зв'язків (груп C–H, CH₂, CH₂=C–H) – 2600–3070 cm^{-1} (ν), 1300–1500 cm^{-1} та 600–900 cm^{-1} (δ); 2) в області ν та δ N–H зв'язків – 3000–3300 cm^{-1} (ν) та 1540–1690 cm^{-1} (δ); 3) перерозподіл інтенсивностей і місцезнаходження піків в області 900–1200 cm^{-1} свідчить про зміну в заміщеннях кільця в ДБТД і ЧАС під дією температури при їх розкладі. Тобто, в процесі нагрівання до температури 170 °С відбувається розклад самої солі з утворенням нових груп NH та NH₂ та утворенням нових СН зв'язків. Зміни спостерігаються і з ДБТД, так як його основні полоси не прописані на спектрі. Зокрема, в області 400–500 cm^{-1} , де прописуються ν коливання S–S зв'язків індивідуального ДБТД, відбулись значні зміни. На ІЧ-спектрі прогрітої бінарної системи відсутні піки 430 та 493 cm^{-1} , що свідчить про перегрупування зв'язків S–S. Отже, встановлено, за температури вулканізації проходить хімічна взаємодія між ЧАС і ДБТД з утворенням продуктів реакції, які містять групи N–H, N–H₂, C–H, S–C, S–N.

Таким чином, ЧАС, синтезована з доступної вітчизняної сировини, може бути використана як самостійний прискорювач сірчаної вулканізації. За умови еквімолярної концентрації прискорювачів вулканізації, ЧАС більш активна ніж 2-МБТ і незначно поступається ДФГ. Встановлено, що ЧАС може бути використана як прискорювач сірчаної вулканізації за відсутності органічного активатора. Активність ЧАС при цьому наближається до ДФГ. Значна інтенсивність хімічної взаємодії ЧАС з ДБТД, вірогідно, дасть змогу використати ЧАС як ефективний співприскорювач сірчаної вулканізації. Визначена послідовність реакцій утворення дійсного агента вулканізації.

Література

1. Пономаренко С.М., Привалко Е.Г., Привалко В.П., Шон Ф., Гронські В. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 1. – С. 33–38.
2. Lee J.Y., Lee H.K. // Materials chemistry and physics. – 2004. – № 85. – С. 410–415.
3. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Меркалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2005. – 47, № 9. – С. 1635–1651.
4. Титорский И.А., Альтцигер В.С., Покидько Б.В., Битт В.В. // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 16–18.
5. Титорский И.А., Покидько Б.В. // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 33–36.
6. Бурмістр М. В., Овчаров В. І., Сухий К. М., Шилов В. В., Соколова Л. О. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 129–132.
7. Бурмістр М. В., Овчаров В. І., Сухий К. М., Соколова Л. О., Гомза Ю. П., Джагарова Є. // Полімер. журн. – 2007. – 29. - № 1. – С. 297–303.
8. Блох Г.А., Щичко З.В. // Каучук и резина. – 1962. – № 7. – С. 11–15.
9. Perty G., Scheele W. // Kautschuk und Gummi. Kunststoffe. – 1966. – 19, № 9. – S 526–532.
10. Нудельман З.Н., Лаврова Л.Н. // Каучук и резина.

– 1977. – № 4. – С. 12–15.

11. *Справочник резинщика*. Материалы резинового производства. – М.: Химия, 1971. – 608 с.

12. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 390 с.

13. Захаров Н.Д., Усачев С.В., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. Основные процессы резинового производства и методы их контроля. – М.: Химия, 1977. – 168 с.

14. Овчаров В. І., Соколова Л. О., Грищенко В.К., Бойко В.П., Баранцова А.В., Агеева В.В. // XI Українська конференція з високомолекулярних сполук. – Тези доп. – Дніпропетровськ. – 2007. – С. 225.

15. Овчаров В.І., Соколова Л.О., Баранцова А.В., Агеева В.В., Грищенко В.К. // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5.

16. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. – 328 с.

17. Мухутдинов А.А., Зеленова В.Н. // Каучук и резина. – 1988. – № 7. – С. 28–30.

18. Мухутдинов А.А., Зеленова В.Н., Хмара Н.В. // Каучук и резина. – 1989. – № 2. – С. 17–20.

19. Мухутдинов А.А. Модификация серных вулканизирующих систем и их компонентов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – 48 с.

Надійшла до редакції 15 травня 2008 р.

Особенности процесса серной вулканизации полидиенов в присутствии четвертичных аммониевых солей

В.И. Овчаров¹, Л.О. Соколова¹, В.К. Грищенко², А.В. Баранцова², Н.А. Бусько²

¹Украинский государственный химико-технологический университет
8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49000, Украина

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

Исследована кинетика и химизм процесса серной вулканизации полидиенов в присутствии четвертичной аммониевой соли (ЧАС), синтезированной из доступного отечественного сырья. Установлено, что ЧАС является не только ускорителем вулканизации малой активности, но также может быть использована как полифункциональная добавка при отсутствии в смеси активатора вулканизации. В отличие от традиционных ускорителей вулканизации, ЧАС, вероятно, не взаимодействует непосредственно с каучуком и не вызывает его сшивания. Тем не менее, ЧАС легко вступает в реакцию с серой, то есть начальным актом является образование аддукта – полисульфидного агента вулканизации, который взаимодействует с каучуком с образованием активных продуктов присоединения и в дальнейшем – вулканизационной сетки.

Features of process of polydiene sulfuric vulcanization in the presence of quaternary ammonium salts

V.I. Ovcharov¹, L.O. Sokolova¹, V.K. Grishchenko², A.V. Barantsova², N.A. Bus'ko²

¹Ukrainian State Chemical -Technological University
8, Gagarin ave., Dnipropetrovs'k, 49000, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

Kinetics and chemistry process of polydiene sulfuric vulcanization in the presence of quaternary ammonium salts (QAS), synthesized from accessible domestic raw material have been investigated. It was established, that QAS is not only the accelerator of vulcanization of low activity, but also can be used as the multifunctional additive in the absence in a mixture of the vulcanization activator. Unlike traditional accelerators of vulcanization, QAS, possibly, does not interact directly with rubber and does not crosslinked it. Nevertheless, QAS easily reacted with sulfur, that is an initial act of adduct formation - the polysulphidic agent of vulcanization that react with rubber with formation of active addition products, and in the further of vulcanization network.