

УДК 678.044:678.028.2

## Сполуки з кватернізованим атомом нітрогену на основі біосировини в процесах сірчаної вулканізації полідієнів

В.І. Овчаров<sup>1</sup>, Л.О. Соколова<sup>1</sup>, О.В. Охтіна<sup>1</sup>, В.К. Грищенко<sup>2</sup>, А.В. Баранцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

8, пр. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*На основі біосировини синтезовані нові поверхнево-активні речовини з кватернізованим атомом нітрогену – четвертинні амонієві солі (ЧАС). Досліджені закономірності синтезу та структурна будова ЧАС. Проведені реокінетичні дослідження вулканізаційної активності ЧАС. Встановлений зв'язок між константами швидкості та енергією активації вулканізації і деякими кінетичними параметрами вулканізації. Досліджена ЧАС як альтернативний замітник промислового активатора стеаринової кислоти забезпечує більш інтенсивний процес сірчаної вулканізації за менших значень ефективної енергії активації зі збереженням на заданому рівні технологічних і фізико-механічних властивостей композицій на основі комбінації полідієнів. Дана оцінка можливості використання ЧАС як органічного активатора сірчаної вулканізації композицій на основі полідієнів для виготовлення протекторів шин.*

**Ключові слова:** активатор сірчаної вулканізації, четвертинна амонієва сіль, біосировина.

Використання поверхнево-активних речовин (ПАР) – перспективний напрям інтенсифікації процесів виробництва, модифікації властивостей полімерних композицій і покращення якості готових еластомерних виробів. [1, 2].

Значні обсяги використання у гумовій промисловості на сьогодні ПАР – стеаринової кислоти як поліфункціональної добавки. У невеликій кількості (до 4–5 мас.ч.) вона застосовується як активатор прискорювачів вулканізації, диспергатор наповнювачів та інших інгредієнтів, а також пом'якшувач (пластифікатор) [3]. В промислових умовах кислоту отримують шляхом гідролітичного розщеплення гідрогенізованого жиру та рослинних олій, але отримані таким чином торгові сорти стеаринової кислоти містять значний відсоток домішок олеїнової кислоти. Негативною властивістю такої стеаринової кислоти є її незадовільна розчинність у каучуках, у результаті чого вона дифундує до поверхні гумових сумішей і виходить з неї, знижуючи клейкість [4]. Також слід відмітити, що стеарат цинку, який утворюється при взаємодії стеаринової кислоти з оксидом цинку, має незначну розчинність, як і більшість інших цинкових солей жирних кислот з нерозгалуженим ланцюгом, і після вулканізації він вищаджується в каучуці у вигляді сферолітів або міцел. Залежно від розмірів і форми цих частинок підвищується жорсткість вулканізаторів [5, 6]. У зв'язку з цим актуальним завданням є повна або часткова заміна стеаринової кислоти в складі еластомерних композицій

[7, 8]. Альтернативним заміником стеаринової кислоти як органічного активатора сірчаної вулканізуючої групи можуть слугувати сполуки з кватернізованим атомом нітрогену – четвертинні амонієві солі (ЧАС) [1]. На сьогодні досліджені перспективні методи синтезу четвертинних амонієвих солей на основі біосировини [9].

В раніше опублікованих нами роботах наведені результати досліджень з використання ЧАС як самостійних інгредієнтів поліфункційної дії еластомерних композицій [9–15], а також складових еластомерних наноконкомпозитів [16, 17].

Метою роботи стало дослідження нових сполук з кватернізованим атомом нітрогену, синтезованих на основі вітчизняної біосировини, в процесах сірчаної вулканізації композицій на основі комбінації полідієнів.

Сполука з кватернізованим атомом нітрогену – ЧАС синтезована на основі фурфуролу, заміщеного аміну та хлористого бензилу.

Фурфурол – багатотоннажний продукт, який виробляється в усьому світі тисячами тонн з відходів сільськогосподарства та деревообробної промисловості, і, отже перспективний як біосировина для України. Використання похідних фурфуролу як активних розчинників і вихідної сировини для синтезу матеріалів різного призначення доцільне за рахунок доступності та невисокої ціни вихідної сировини. Одним з цікавих напрямів дослідження реакційноздатних

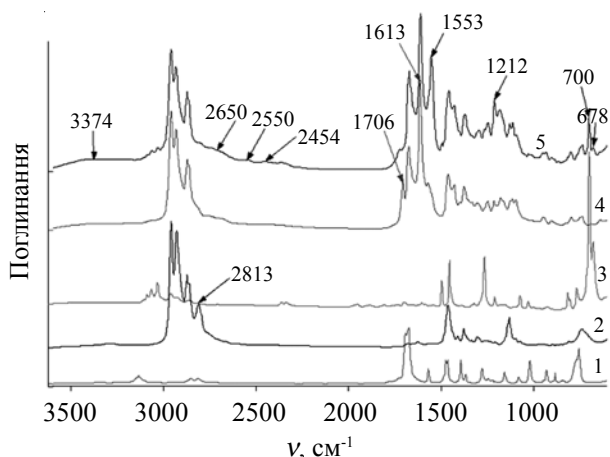


Рис. 1. ІЧ-спектри: фурфуролу (1); аміну (2); хлористого бензилу (3); продукту взаємодії 1 і 2 (4); продукту взаємодії 1, 2 та 3 – ЧАС (5)

похідних фурфуролу є синтез ЧАС як активаторів вулканізації дієнових каучуків.

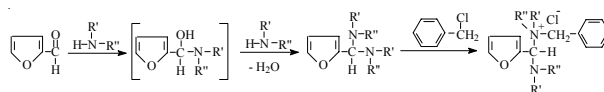
Кінетичні закономірності та будову вихідних сполук і продукту реакції вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження проводили на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є перетворенням «Tensor-37 фірми «Bruker». На рис. 1 подані ІЧ-спектри поглинання фурфуролу (спектр 1), аміну (спектр 2) хлористого бензилу (спектр 3), продукту взаємодії фурфуролу і аміну (спектр 4) і продукту реакції фурфуролу, аміну та хлористого бензилу (спектр 5).

Як видно з рисунка, на спектрі 1 наявні смуги поглинання з максимумами 3067 і 3135  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ , а за частоти 1021  $\text{cm}^{-1}$  проявляються позаплощинні коливання =СН-груп фуранового циклу. Найбільш інтенсивна смуга поглинання з двома максимумами 1692 і 1675  $\text{cm}^{-1}$  належить валентним коливанням карбонільної групи. В спектрі 2 наявні характерні для аміну чотири смуги поглинання валентних коливань СН-алкільних замісників при атомі азоту 2959, 2932, 2873 та 2809  $\text{cm}^{-1}$  і, відповідно, смуга деформаційних коливань СН-груп з максимумом 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Слід відмітити, що смуги валентних і деформаційних коливань поглинання N–H мало інтенсивні та практично не проявляються.

У спектрі продукту реакції фурфуролу з аміном (рис. 1, спектр 4) можна відмітити зміни в області валентних коливань карбонільної групи: зменшується інтенсивність смуги поглинання та відбувається її уширення зі зміщенням максимуму 1692  $\text{cm}^{-1}$  до 1706  $\text{cm}^{-1}$  та збереженням максимуму 1675  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, що свідчить про участь карбонільної групи у реакції фурфуролу з аміном. В той же час, поява широкої малоінтенсивної смуги поглинання в області 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  характерної для валентних коливань ОН- чи

NH-груп, високоінтенсивної смуги 1613  $\text{cm}^{-1}$ , характерної як для валентних коливань ароматичних циклів (у тому числі фуранового кільця), так і С=N-груп, перерозподіл інтенсивності смуг поглинання в інших областях спектра вказує на складний механізм реакції.

Другу стадію синтезу ЧАС відображає спектр 5, наведений на рис. 1, що характеризує будову продукту взаємодії фурфуролу з аміном при додаванні хлористого бензилу. Поява характеристичних смуг поглинання С–Н-груп бензольного кільця 3086, 3064 та 3032  $\text{cm}^{-1}$  і дублетної смуги поглинання з максимумами 700 і 678  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризує зв'язок С–Cl у спектрі 3, а також нових смуг поглинання 2650, 2552, 2454 та 1553  $\text{cm}^{-1}$ , характерних для іонних сполук, чи солей, у спектрі 5 може свідчити про утворення ЧАС в результаті реакції за схемою:



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, можливі реакції за участю фуранового кільця, що потребує детального вивчення механізму даної реакції.

Синтезована ЧАС використана як активатор вулканізації композицій на основі синтетичних каучуків для отримання протекторів шин.

Досліджені еластомерні композиції для виготовлення протектору шин мали такий склад, мас.ч.: комбінація каучуків (синтетичний ізопреновий каучук марки СКІ-3 – 50,0; стереорегулярний бутадієновий каучук марки СКД – 30,0; маслонаповнений бутадієн-метил-стирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15 – 20,0); сірка мелена – 1,9; N-циклогексил-2-бензтіазолілсульфенамід (сульфенамід Ц) – 1,4; N-циклогексилтіофталімід (сантогард РVІ) – 0,3; оксид цинку – 4,0; мінеральне мастило (ПН-6 Ш) – 15,0; полімеризований 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолін (ацетонаніл Р) – 2,0; N-феніл-N'-ізопропіл-n-фенілендіамін (діафен ФП) – 1,0; нафтовий захисний віск (СВОЗ) – 2,0; високодисперсний посилюючий технічний вуглець (N 339) – 58,0; гексахлорпарахлорол (гексол ХПІ) – 0,4; каніфоль соснова – 2,0; смола стирол-інденова – 3,0; стеаринова кислота (СТК) – 0÷2,0; отримана четвертинна амонієва сіль (ЧАС) – 0÷2,0.

Маточні гумові суміші виготовлено у лабораторному гумозмішувачі Інд 211.131 відповідно до загальноприйнятих методик, СТК і отримана ЧАС введені в гумові суміші на лабораторних вальцях Пд 320 160/160. Вулканізацію зразків гум виконано за оптимальних умов вулканізації за температури 153 °С і тиску 20 МПа в гідравлічному пресі марки 160-600 Е.

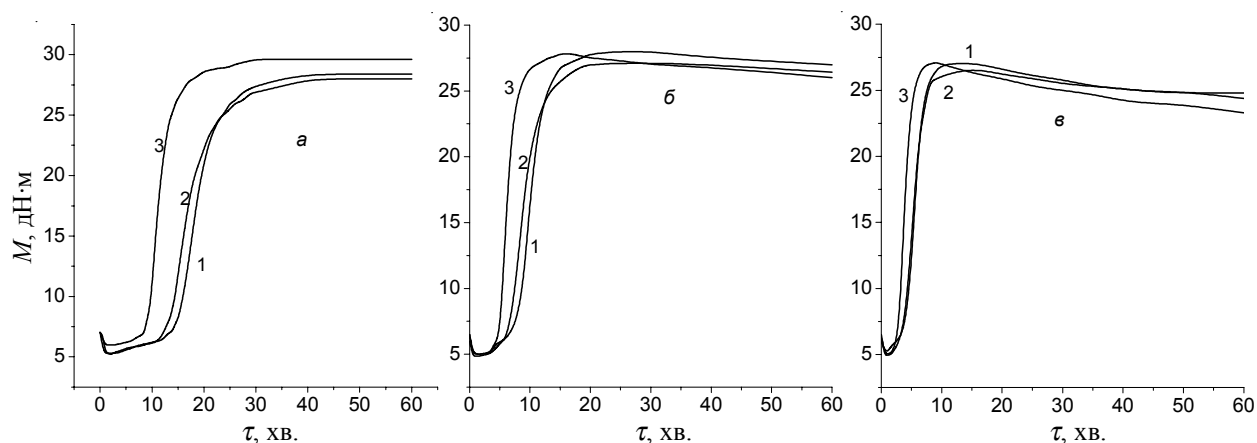


Рис. 2. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі комбінації полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) (1), з вмістом 2,0 мас.ч. стеаринової кислоти (2) або ЧАС (3) за температури перебігу процесу: 145 (а); 155 (б) і 165 °С (в)

Оцінку технологічних параметрів гумових сумішей здійснено відповідно до ГОСТ 415-75 (пластичність); ДСТУ ISO 9026:1991 (когезійна міцність). Вулканізаційні параметри визначено за допомогою реометра «Monsanto 100 S» відповідно до ГОСТ 12535-84.

Пружньо-міцнісні характеристики гум визначено згідно з ГОСТ 270-75 і відомими методиками [18].

За методиками [19] обчислені кінетичні параметри процесу вулканізації: індукційний період зшивання ( $t_i$ ) і час повного використання прискорювача ( $t_{dis}$ );

Таблиця 1. Технологічні та реокінетичні параметри композицій на основі комбінації полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) з ПАР

| Показник  | Тип та вміст ПАР, мас.ч. |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | СТК                      |       |       |       |       |      | ЧАС   |       |       |       |       |
|   | -                        | 0,25  | 0,50  | 0,75  | 1,0   | 2,0  | 0,25  | 0,50  | 0,75  | 1,0   | 2,0   |
| Технологічні параметри гумових сумішей                            |                          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
| Пластичність за Карерром, ум.од.                                  | 0,49                     | 0,48  | 0,48  | 0,49  | 0,49  | 0,49 | 0,49  | 0,49  | 0,50  | 0,50  | 0,49  |
| Когезійна міцність, МПа   | 0,15                     | 0,15  | 0,16  | 0,16  | 0,17  | 0,18 | 0,15  | 0,16  | 0,15  | 0,16  | 0,16  |
| Термопластичність, ум.од.   | 1,35                     | 1,32  | 1,35  | 1,25  | 1,27  | 1,35 | 1,0   | 1,0   | 1,03  | 1,04  | 1,15  |
| Параметри вулканізації за даними реометрії за $T = 145\text{ °C}$ |                          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
| Мінімальний момент крутіння ( $M_L$ ), дН·м                       | 5,2                      | 5,3   | 5,2   | 5,6   | 5,5   | 5,2  | 7,0   | 7,0   | 6,8   | 6,7   | 6,1   |
| Індукційний період зшивання ( $t_u$ ), хв                         | 16,0                     | 16,0  | 14,6  | 14,5  | 13,6  | 13,5 | 11,4  | 11    | 10,9  | 10,7  | 9,5   |
| Час повного використання прискорювача ( $t_{dis}$ ), хв           | 18,2                     | 18,0  | 16,1  | 16,0  | 14,8  | 14,5 | 12,0  | 11,5  | 11,5  | 11,2  | 10    |
| Відносний ступінь зшивання (ДМ), дН·м                             | 22,7                     | 22,8  | 22,8  | 23,1  | 23,2  | 23,3 | 22,7  | 22,7  | 23,3  | 23,2  | 23,2  |
| Час досягнення оптимуму вулканізації ( $t_{C90}$ ), хв            | 26,0                     | 26,0  | 25,9  | 25,8  | 25,3  | 25,2 | 23,0  | 21,4  | 21,4  | 19,7  | 15,8  |
| Швидкість вулканізації ( $R_v$ ), хв <sup>-1</sup>                | 6,54                     | 6,54  | 6,58  | 6,58  | 6,58  | 6,66 | 8,7   | 9,43  | 9,43  | 10,0  | 13,89 |
| Параметри вулканізації за даними реометрії за $T = 155\text{ °C}$ |                          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
| Мінімальний момент крутіння ( $M_L$ ), дН·м                       | 4,9                      | 4,9   | 4,9   | 5,0   | 5,0   | 4,8  | 5,1   | 5,1   | 5,0   | 5,0   | 5,0   |
| Відносний ступінь зшивання (ДМ), дН·м                             | 23,1                     | 23,1  | 23,0  | 22,9  | 22,7  | 22,2 | 23,1  | 22,9  | 23,0  | 23,2  | 23,2  |
| Час початку вулканізації ( $t_s$ ), хв                            | 5,0                      | 5,0   | 5,0   | 5,0   | 5,0   | 5,0  | 5,0   | 5,0   | 4,9   | 4,8   | 4,5   |
| Час досягнення оптимуму вулканізації ( $t_{C90}$ ), хв            | 13,4                     | 13,3  | 13,4  | 13,2  | 13,1  | 13,0 | 12,4  | 11,3  | 10,9  | 10,3  | 8,7   |
| Швидкість вулканізації ( $R_v$ ), хв <sup>-1</sup>                | 11,90                    | 12,05 | 11,90 | 12,20 | 12,35 | 12,5 | 13,51 | 15,87 | 16,95 | 18,52 | 23,81 |

швидкість реакцій, які відбуваються в індукційному і головному періодах вулканізації, охарактеризовано константами ( $k_1$  і  $k_2$ ) [20, 21]. Відносний вплив ПАР на процес вулканізації визначено як відношення констант швидкості вулканізації суміші з вмістом ПАР до відповідної константи без ПАР ( $k_{\text{ПАР}}^{\text{відн}} = k_{\text{ПАР}} / k_{\text{вих.}}$ ) [22]. Енергію активації процесу вулканізації розраховано відповідно до [23].

Оцінюючи вплив досліджених ПАР на технологічні параметри гумових сумішей (табл. 1) слід зазначити, що ЧАС за ефектом дії близька до СТК і не впливає негативно на їхні пластичність і когезійну міцність. А підвищення рівня показника мінімального моменту крутіння ( $M_1$ ) гумових сумішей з ЧАС щодо еластомерних композицій із СТК та зниження термопластичності [24, 25] за температури 145 °С свідчить про утворення сажо-каучукового гелю більше саме за наявності сполуки з кватернізованим атомом нітрогену як сполуки з вищою реакційною активністю, ніж відома СТК.

Вплив типу ПАР на кінетику вулканізації композицій на основі комбінації полідієнів (СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) за різних температур ілюструє рис. 2. Залежність моменту опору деформації від часу характеризується S-подібними кривими з індукційним

періодом і після завершення основного процесу вулканізації виходом на плато вулканізації (за  $T = 145$  °С, рис. 2а), незначним зниженням максимального моменту крутіння (за  $T = 155$  °С, рис. 2б), та реверсією (за  $T = 165$  °С, рис. 2в).

За характером впливу на перебіг вулканізації композицій на основі полідієнів ЧАС відрізняється від СТК більш істотним скороченням тривалості індукційного періоду, часу досягнення плато вулканізації та підвищенням швидкості вулканізації за кутом нахилу вулканізаційних кривих у головному періоді. Висока реакційна активність дослідженої ЧАС щодо СТК на різних стадіях процесу сірчано-сульфенамідної вулканізації еластомерних композицій істотніша за температури 145 °С та залишається помітною за температури 165 °С. Вплив СТК на процес вулканізації контрольної композиції без ПАР менш помітний (рис. 2). Але процес вулканізації гумових сумішей за наявності 2,0 мас.ч. ЧАС характеризується звуженням плато вулканізації та поглибленням реверсії за підвищених температур. Тобто, вулканізацію гумових сумішей з ЧАС такого типу краще здійснювати за температури до 155 °С і, очевидно, за вмісту менше 2,0 мас.ч.

Концентрація ЧАС має істотний вплив на індук-

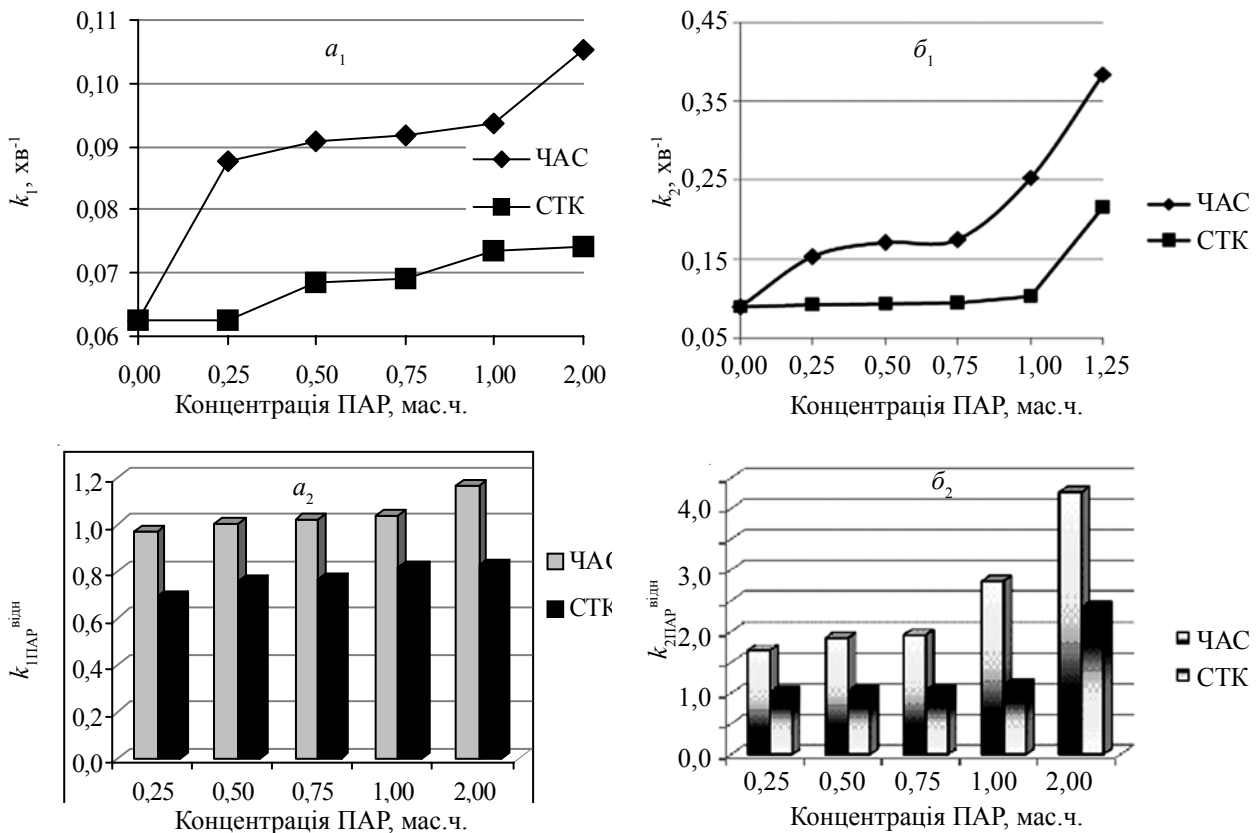


Рис. 3. Залежність констант швидкостей реакцій індукційного ( $a_1$ ) та головного ( $b_1$ ) періодів вулканізації та їхніх відносних значень ( $a_2$  та  $b_2$  відповідно) композицій на основі комбінації полідієнів (СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) від типу та вмісту ПАР

ційний період і кінетичні параметри процесу вулканізації композицій на основі полідієнів. Як видно з табл. 1, підвищення концентрації ПАР у дослідженому діапазоні супроводжується скороченням часу індукційного періоду зшивання ( $t_i$ ) та часу повного використання прискорювача ( $t_{dis}$ ), розрахованими за кінетичними кривими вулканізації за температури 145 °С. Введення малої концентрації (0,25 мас.ч.) ЧАС скорочує індукційний період в 1,4 раза в порівнянні з еластомерною композицією без досліджених ПАР і композицією з рівномасовим вмістом СТК, а за концентрації 2,0 мас.ч. – в 1,7 і 1,4 раза відповідно. За аналогічною залежністю прослідковується зміна часу повного використання прискорювача. За максимальної концентрації ЧАС час повного використання прискорювача скорочується в 1,8 раза, а в порівнянні з СТК – в 1,4 раза. Така тенденція зміни  $t_i$  і  $t_{dis}$  може бути наслідком забезпечення при використанні ЧАС більш рівномірного диспергування в полідієновій матриці частинок оксиду цинку з адсорбованими на його поверхні комплексами дійсного агента вулканізації [26], а також утворення синергічної системи прискорювачів ЧАС спільно з сульфенамідом Ц [27].

На це вказують також зміни інших кінетичних параметрів процесу сірчано-сульфенамідної вулканізації, наприклад, константи швидкостей на стадії індукційного ( $k_1$ ) і головного ( $k_2$ ) періодів вулканізації (рис. 3а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub>). Значення показників констант  $k_1$  і  $k_2$  підвищуються зі збільшенням дозування ЧАС. Значно більше різняться рівні констант швидкостей реакцій головного періоду композицій з ЧАС і СТК. Введення ЧАС дає змогу інтенсифікувати реакції головного періоду вулканізації більше ніж на 75 %, реакції індукційного періоду вулканізації більше ніж на 40 %. Аналогічно змінюються наведені в табл. 1 показники часу досягнення оптимального вулканізації ( $t_{c90}$ ) та її швидкості ( $R_v$ ).

Аналіз отриманих даних (рис. 3а<sub>2</sub>, б<sub>2</sub>) щодо

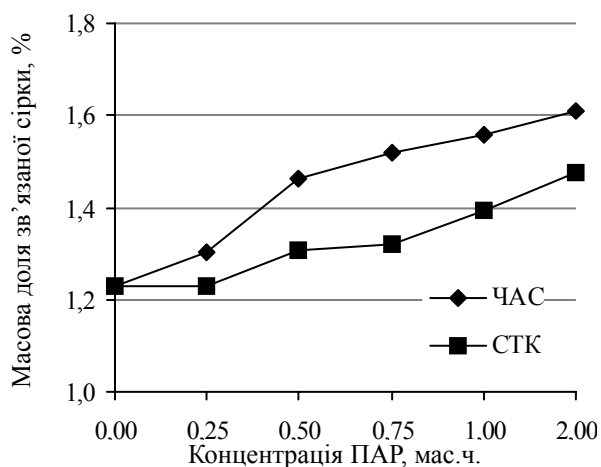


Рис. 4. Залежність масової доли зв'язаної сірки в композиціях на основі комбінації полідієнів (СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) від типу та вмісту ПАР

залежності ефективності індивідуального впливу ПАР (виключаючи вплив інших інгредієнтів) на швидкість реакції індукційного та головного періодів сірчано-сульфенамідної вулканізації сумішей від типу та вмісту ПАР показав, що ЧАС проявляє більшу активність у головному періоді вулканізації (періоді утворення тривимірної сітки та її перегрупування). Зазначимо, що рівень показника  $k_{2ПАР}^{відн}$  композиції з 2,0 мас.ч. ЧАС майже у 2 рази вищий, ніж композиції з рівномасовим вмістом СТК.

Встановлено, що константа  $k_2$  корелює зі значеннями зв'язаної сірки у досліджених вулканізатах (рис. 4). Тобто, вірогідно, за температури вулканізації ЧАС у результаті синергічної взаємодії з сульфенамідом Ц прискорює перехід прискорювача в комплексну сполуку, яка має більшу розчинність у полідієнах, і, відповідно, впливає на зв'язування сірки [28].

Як узагальнюючий критерій вулканізаційної активності досліджених ПАР взято було показник ефективної енергії активації процесу вулканізації ( $E_{акт}$ ). Внаслідок утворення активних проміжних сполук сірки з компонентами вулканізувальної системи  $E_{акт}$  знижується від 89,8 кДж/моль для композицій без ПАР до 71,02 кДж/моль для композицій з ЧАС і 80,17 кДж/моль для композицій з СТК (рис. 5). Це призводить до прискорення процесу поперечного зшивання, як встановлено за вищезгаданими параметрами ( $t_i$ ,  $t_{c90}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $R_v$ ). За наявності досліджених ПАР істотно покращується ефективність використання сірки, зменшується ступінь модифікації молекулярних ланцюгів каучуку. Тобто, зміна структури і властивостей вулканізатів, а також швидкості вулканізації залежать від природи та вмісту досліджених ПАР.

Отже, встановлено, що активуюча дія ЧАС на сірчану вулканізацію композицій на основі комбінації

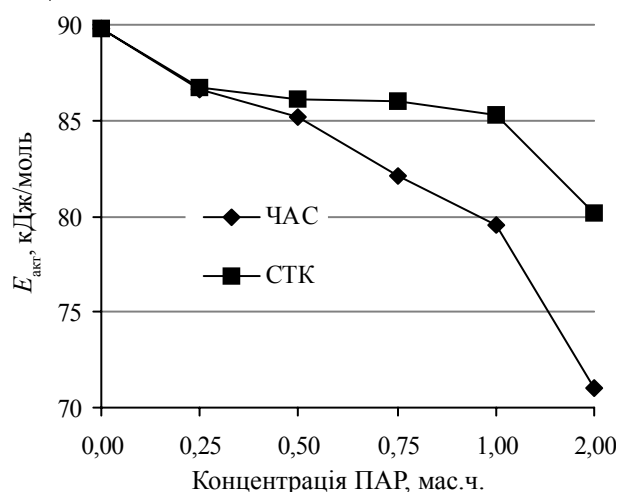


Рис. 5. Залежність ефективної енергії активації процесу вулканізації композицій на основі комбінації полідієнів (СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) від типу та вмісту ПАР

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості вулканізаторів на основі комбінації полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) з ПАР

| Показник   | Тип і вміст ПАР, мас.ч. |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | СТК                     |      |      |      |      |      | ЧАС  |      |      |      |      |
|  | -                       | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,0  | 2,0  | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,0  | 2,0  |
| Умовне напруження за 300 % подовження ( $f_{300}$ ), МПа                     | 8,3                     | 8,3  | 8,3  | 8,5  | 8,6  | 8,6  | 8,4  | 8,4  | 8,5  | 8,5  | 8,6  |
| Умовна міцність при розтягуванні ( $f_p$ ), МПа<br>н.у.                      | 20,6                    | 20,6 | 22,0 | 21,7 | 19,1 | 20,7 | 21,3 | 22,7 | 21,6 | 22,3 | 21,1 |
| після теплового старіння за $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$                  |                         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| впродовж 12 год.   | 11,9                    | 13,7 | 14,3 | 13,6 | 12,1 | 13,5 | 14,2 | 14,5 | 14,8 | 15,0 | 12,1 |
| впродовж 24 год.   | 10,9                    | 12,3 | 12,7 | 12,7 | 11,1 | 12,7 | 11,6 | 12,7 | 10,7 | 10,9 | 12,1 |
| Відносне подовження при розриві ( $e$ ), %<br>н.у.                           | 585                     | 585  | 590  | 530  | 525  | 560  | 620  | 620  | 610  | 635  | 620  |
| після теплового старіння за $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 12 год. | 245                     | 270  | 270  | 245  | 250  | 255  | 300  | 300  | 300  | 300  | 280  |
| впродовж 24 год.   | 220                     | 215  | 215  | 215  | 190  | 215  | 195  | 220  | 160  | 180  | 215  |
| Опір роздиранню ( $B$ ), кН/м<br>н.у.  | 80                      | 82   | 78   | 82   | 70   | 84   | 85   | 85   | 85   | 85   | 90   |
| після теплового старіння за $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 12 год. | 68                      | 72   | 71   | 65   | 60   | 58   | 66   | 68   | 72   | 66   | 68   |
| впродовж 24 год.   | 53                      | 56   | 54   | 50   | 56   | 49   | 54   | 65   | 68   | 53   | 59   |
| Твердість за Шором, ум.од.   | 62                      | 63   | 64   | 64   | 65   | 65   | 65   | 64   | 64   | 63   | 63   |
| Еластичність за відскоком, %   | 36                      | 34   | 34   | 34   | 36   | 36   | 36   | 36   | 34   | 36   | 36   |
| Теплостійкість за $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ за показниками             |                         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $f_{300}$ , МПа  | 6,2                     | 6,3  | 6,3  | 6,2  | 6,4  | 6,6  | 6,5  | 6,3  | 6,5  | 6,2  | 6,0  |
| $f_p$ , МПа  | 12,1                    | 12,6 | 13,7 | 12,3 | 13,7 | 11,8 | 12,9 | 13,1 | 12,5 | 13,1 | 12,2 |
| $e$ , %  | 540                     | 555  | 555  | 555  | 555  | 500  | 565  | 550  | 545  | 615  | 585  |

полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) значно вища ніж у СТК. Активация різних стадій процесу вулканізації пов'язана з тим, що за наявності ЧАС відбувається істотне зниження  $E_{\text{акт}}$  процесу (до 20 %), з якою корелюють зміни реокінетичних показників, особливо, за температури  $145\text{ }^\circ\text{C}$ .

Дослідження фізико-механічних характеристик гум на основі комбінації полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) показало, що при заміні СТК на ЧАС рівень міжфазної взаємодії в композиціях не змінюється, що підтверджується практично однаковими значеннями умовного напруження за 300 %-ого подовження та умовної міцності при розтягуванні вулканізаторів з ЧАС і СТК (табл. 2). ЧАС, на відміну від СТК, має позитивний вплив на відносне подовження при розриві та опір роздиранню за різних умов випробувань. Інші фізико-механічні властивості не чутливі до зміни типу та концентрації досліджуваних ПАР.

Отже, відповідно до незначних змін відносного ступеня зшивання гумових сумішей при вулканізації спостерігаються практично однакові показники фізико-механічних властивостей гум незалежно від природи та вмісту ПАР.

Отже, комплекс досліджень нової сполуки з кватернізованим атомом нітрогену, синтезованої на основі біосировини, в процесі сірчано-сульфенамідної вулканізації композицій на основі комбінації полідієнів (СКИ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15) показав, що, на відміну від стеаринової кислоти, четвертинна амонієва сіль як індивідуальний інгредієнт проявляє більшу вулканізаційну активність на різних стадіях вулканізації. Інтенсивний перебіг вулканізації полідієнів за наявності дослідженої четвертинної амонієвої солі, що відбувається за менших значень ефективної енергії активації процесу, свідчить про її підвищену реакційну активність щодо стеаринової кислоти та підтверджує

встановлену нами раніше можливість утворення при виготовленні та переробці еластомерних композицій синергічної системи четвертинної амонієвої солі з сульфенамідом Ц. Як альтернативний замітник стеаринової кислоти досліджена четвертинна амонієва сіль

забезпечує рівень технологічних властивостей гумових сумішей та фізико-механічних властивостей вулканізацій промислового типу на заданому рівні і в кількості близько 1,0 мас.ч. може бути використана для інтенсифікації процесів вулканізації.

## Література

1. *Инсарова Г.В.* Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 79 с.
2. *Пичугин А. М.* Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание. – М.: ВПК НПО «Машиностроение», 2008. – 383 с.
3. *Lower E.S.* // Pigment and resin technology. – 1991. – 20, N5. – С. 10-14.
4. *Афанасьев С.В., Назарова Ф.А.* // Каучук и резина. – 1993. – № 1. – С. 19-21.
5. *Натуральный каучук: В 2-х ч. Ч.2. Пер. с англ./ Под ред. А. Робертса.* – М.: Мир, 1990. – 720 с.
6. *Панкратов В.А., Луканичева В.Я., Емельянов Д.П./* // Каучук и резина. – 1996. – № 6. – С. 37-39.
7. *Пат. 2255947* Россия, МПК7 C08L21/00. Резиновая смесь / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, А.А. Нелюбин, Р.С. Ильясов (Россия). Оpubл. 10.07.2005. Бюл. № 8. – 9 с.
8. *Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.* // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. II-ой Всероссийской конф. – Казань. – 2002. – С. 182–183.
9. *Овчаров В.И., Соколова Л.О., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А.* // Полімер. журн. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 227-232.
10. *Овчаров В.И., Соколова Л.О., Грищенко В.К., Бойко В.П., Баранцова А.В., Агеева В.В.* // Тези доп. Одинадцятій Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. – Дніпропетровськ. – 2007. – С. 225.
11. *Овчаров В.И., Соколова Л.О., Баранцова А.В., Агеева В.В., Грищенко В.К.* // Вопр. химии и хим. технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2007. - № 1. – С. 107-112.
12. *Ovcharov V.I., Sokolova L.A., Sukhaya I. V., Dembitskaya O.L., Konovalova G.M.* // Тези доп. Polymers of special applications. – Radom – Swieta Katarzyna, Poland, 2008. – P. 124.
13. *Ovcharov V.I., Sokolova L.A., Sukhaya I. V., Grisichenko V.K., Barantsova A.V.* // Тези доп. Technomer 2009. 21 Fachtagung uber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren. - Chemnitz (BDR).- 2009. – S. 115.
14. *Овчаров В.И., Соколова Л.О., Матяс О.П., Грищенко В.К., Баранцова А.В.* // Вопр. химии и хим. технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2010. – № 4. – С. 93-98.
15. *Овчаров В.И., Соколова Л.О., Rzymiski W.M., Грищенко В.К.* // Полімер. журн. – 2014. – 36, № 1. – С. 355-361.
16. *Ovcharov V.I., Burmistr O. M., Sukhyu K. M., Sokolova L.A., Grisichenko V.K., Barantsova A.V., Vladkova T., Dishovsky N.* // Тез. доп. P 2008. 13 Internationale Fachtagung Polymerwerkstoffe «Eigenschaften, Verarbeitung, Modifizierung, Anwendung von Polymerwerkstoffen». - Halle/Saale, Germany, 2008. – PII - 34.
17. *Овчаров В.И., Сухой К.М., Соколова Л.А., Луценко Ю.А.* // Тез. докл. конф. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. – Москва: НИИШП, 2011. - С. 152-154.
18. *Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Тютин В.А., Вербас В.В., Смирнов А.Г., Науменко А.П.* Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание / Под общ. ред. канд. техн. наук В.И. Овчарова. – Москва: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.
19. *Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 368 с.
20. *Седов А.С., Скок В.И., Евстратов В.Ф.* // Каучук и резина. – 1981. – № 12. – С. 10-12.
21. *Седов А.С., Скок В.И., Кривунченко Л.Н., Евстратов В.Ф.* // Каучук и резина. – 1981. – № 10. – С. 11-14.
22. *Писаренко Т.И., Гришин Б.С.* // Каучук и резина. – 1990. – № 12. – С. 6 – 11.
23. *Беляева В.А., Конгаров Г.С., Пятецкая И.П., Рождественский О.И.* Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. – 82 с.
24. *Турторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г.* Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
25. *Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А.* Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. – 512 с.
26. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: МГТУ, 2001. – 640 с.
27. *Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А.* Структурно-химическая модификация эластомеров. – Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
28. *Литвинова Т.В.* Пластификаторы для резинового производства. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 89 с.

Надійшла до редакції 2014 р.

## Соединения с кватернизированным атомом азота на основе биосырья в процессах серной вулканизации полидиенов

В.І. Овчаров<sup>1</sup>, Л.О. Соколова<sup>1</sup>, О.В. Охтіна<sup>1</sup>, В.К. Грищенко<sup>2</sup>, А.В. Баранцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49005, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*На основе биосырья синтезированы новые поверхностно-активные вещества с кватернизированным атомом азота – четвертичные аммонийные соли (ЧАС). Изучены закономерности синтеза и структурное строение ЧАС. Проведены реокинетические исследования её вулканизационной активности. Установлена связь между константами скорости и энергией активации вулканизации и рядом кинетических параметров вулканизации. Исследуемая ЧАС в качестве альтернативного заменителя промышленного активатора стеариновой кислоты обеспечивает более интенсивный процесс серной вулканизации с более низкими значениями эффективной энергии активации с сохранением на заданном уровне технологических и физико-механических свойств композиций на основе комбинации полидиенов. Дана оценка возможности использования ЧАС в качестве органического активатора серной вулканизации композиций на основе полидиенов для изготовления протекторов шин.*

**Ключевые слова:** активатор серной вулканизации, четвертичная аммонийная соль, биосырье.

## Compounds with quaternaries atom of nitrogen based on the bioraw material in processes of polydiene sulfuric vulcanization

V.I. Ovcharov<sup>1</sup>, L.O. Sokolova<sup>1</sup>, O.V. Ohtina<sup>1</sup>, V.K. Grishchenko<sup>2</sup>, A.V. Barantsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ukrainian State Chemical -Technological University

8, ave. Gagarin, Dnepropetrovsk, 49000, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*The new surface-active substances with quaternary atom of nitrogen – quaternary ammonium salt (QAS) based on bioraw material has been synthesized. The relationships of synthesis and a structure of QAS have been studied. Reokinetic researches of curing activity of QAS have been conducted. The relation between velocity constants and activation energy of vulcanization and a number of kinetic parameters of vulcanization were established. The investigated QAS, as an alternative substitute of the industrial activator of a stearic acid, provides more intensive process of sulfuric vulcanization at lower values of effective activation energy and saving the set level of technological and physico-mechanical properties of compositions based on combination of polydienes. The assessment of a possibility of use QAS as the organic activator of sulfuric vulcanization of compositions based on polydienes for manufacture of protector tires.*

**Key words:** activator of sulfuric vulcanization, quaternary ammonium salt, bioraw material.