

УДК 678.046.8

*В.І. ОВЧАРОВ, Л.О. СОКОЛОВА, І.В. СУХА, О.В. МАТЯС*

## **РОЗРОБЛЕННЯ СИСТЕМИ АКТИВАТОРІВ СІРЧАНОЇ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ГУМОВИХ СУМІШЕЙ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ**

**ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ**

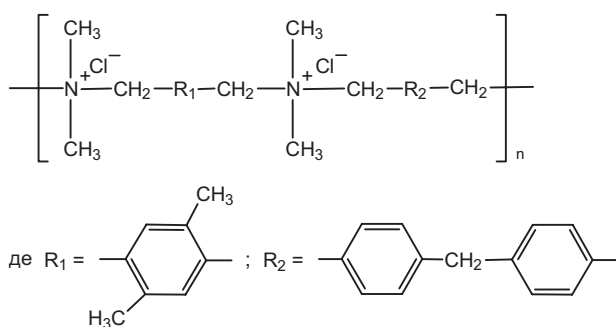
З використанням методу математичного планування експерименту досліджено вплив нової системи активаторів сірчаної вулканізації «оксид цинку – полімерна четвертинна амонієва сіль» на формування комплексу властивостей гумових сумішей та гум брекерного типу, розроблено її склад з виключенням деяких дефіцитних або шкідливих інгредієнтів.

У зв'язку з постійним підвищенням вимог до гумових виробів, інтенсифікацією технологічних процесів виробництва необхідним є пошук більш ефективних вулканізаційно-активних хімікатів-добавок, серед яких зацікавленість викликають інгредієнти поліфункціональної дії. Зокрема, синтезовані за розробленою вітчизняними вченими технологією полімерні четвертинні амонієві солі, які проявляють активуючу та прискорювальну дію в реакціях сірчаної вулканізації полідієнів, володіють модифікуючою дією в каучуках, гумових сумішах та гумах [1–3]. Враховуючи факт того, що найпоширеніший активатор сірчаної вулканізації гумо-

вих сумішей – стеаринова кислота є імпоротною сировиною, актуальним постає розроблення системи активаторів вулканізації за наявності полімерних четвертинних амонієвих солей (органічної складової) та оксиду цинку (неорганічної складової).

Дослідження виконано в складах шинних гумових сумішей брекерного типу на основі синтетичного ізопренового каучуку СКІ-3 (ТУ 2294-037-48158319-2003) (100,0 мас.ч.) зі звичайною сірчаною системою вулканізації, що включала сірку природну (1,0 мас.ч.), сірку полімерну (1,3 мас.ч.), сульфенамід Ц (0,8 мас.ч.), тіазол 2МБС (0,2 мас.ч.). У роботі використано полімерну четвер-

тинну амонієву сіль (ПЧАС) будови:



Вивчення впливу вмісту складових дослідної системи активаторів «оксид цинку – ПЧАС» виконано з використанням методу планового експерименту з метою отримання нелінійних моделей центрального композиційного рототабельного планування (ЦКРП) для двох змінних [4] в концентраційному діапазоні кожної від 0 до 5,0 мас.ч. (табл. 1) згідно з матрицею планування (табл. 2). Враховуючи раніше встановлену нами позитивну дію ПЧАС на клейкість гумових сумішей, міцність зв'язку гуми з металокордом, крім стеаринової кислоти зі складу контрольних серійних композицій було виключено каніфоль соснову та модифікатор РУ. Експеримент включав також дослідження властивостей серійної контрольної композиції з вмістом 5,0 мас.ч. оксиду цинку, 1,0 мас.ч. стеаринової кислоти, 1,5 мас.ч. модифікатора РУ, 1,5 мас.ч. каніфолі соснової.

Таблиця 1

Характеристика факторів

Показники	Змінні (фактори)	
	x <sub>1</sub> (оксид цинку), мас.ч.	x <sub>2</sub> (ПЧАС), мас.ч.
Нульовий рівень, «0»	2,5	2,5
Інтервал варіювання, Δx	1,773	1,773
Нижній рівень, «-1»	0,727	0,727
Верхній рівень, «+1»	4,273	4,273
Рівень «-1,41»	0	0
Рівень «+1,41»	5,0	5,0

Виготовлення гумових сумішей відбувалося в три стадії. На першій стадії в 2-х літровому лабораторному гумозмішувачі за умов: швидкість обертання роторів – 40 об./хв, загальний час – 240 с, температура вивантаження – 120<sup>0</sup>С, вводилися каучук, наповнювачі, пом'якшувачі, технологічні добавки, стабілізатори. На другій стадії в лабораторному гумозмішувачі за умов: швидкість обертання роторів – 30 об./хв, загальний час – 120 с, температура вивантаження – 100<sup>0</sup>С, вводилися сірка та прискорювачі вулканізації. На третій стадії на лабораторних вальцях з розрахунку на

300 г каучуку в гумовій суміші вводилися складові системи активаторів. Вулканізацію зразків гум для фізико-механічних випробувань виконано на гідравлічному пресі в оптимальній вулканізації при 155<sup>0</sup>С.

Таблиця 2

Матриця планування ЦКРП для двох змінних та їх вміст, мас.ч.

Досліди	Значення змінних	
	x <sub>1</sub> (оксид цинку), мас.ч.	x <sub>2</sub> (ПЧАС), мас.ч.
1	-1 (0,727)	-1 (0,727)
2	-1 (0,727)	+1 (4,273)
3	+1 (4,273)	-1 (0,727)
4	+1 (4,273)	+1 (4,273)
5	-1,41 (0)	0 (2,500)
6	+1,41 (5,000)	0 (2,500)
7	0 (2,500)	-1,41 (0)
8	0 (2,500)	+1,41 (5,000)
9	0 (2,500)	0 (2,500)
10	0 (2,500)	0 (2,500)
11	0 (2,500)	0 (2,500)
12	0 (2,500)	0 (2,500)
13	0 (2,500)	0 (2,500)

Випробування гумових сумішей та гум виконувались у відповідності з загальними вимогами (ГОСТ 269-66) та діючими стандартами і відомими методиками [1]. Обробку результатів досліджень з метою отримання рівнянь регресії за контрольованими параметрами здійснено за методом найменших квадратів [5] з використанням відповідних програм ПК.

Виконано оцінювання комплексу технологічних і фізико-механічних властивостей еластомерних композицій, за якими було розраховано коефіцієнти регресії рівняння другого ступеня та побудовано відповідні лінії рівних значень параметрів. Отримані (наприклад, табл. 3) математичні моделі адекватно описували досліджену область факторного простору.

Аналіз рівня коефіцієнтів регресії за показником клейкості у<sub>1</sub> гумових сумішей свідчить про позитивний вплив обох факторів на нього. А рівень впливу ПЧАС (x<sub>2</sub>) на клейкість більш, ніж вдвічі вищий за лінійним коефіцієнтом і в декілька разів вищий за коефіцієнт регресії при x<sub>2</sub><sup>2</sup>, відносно дії оксиду цинку (x<sub>1</sub>, табл. 3). Максимальні значення когезійної міцності у<sub>2</sub> гумових сумішей спостерігаються при низькому вмісті оксиду цинку (x<sub>1</sub>) та максимальному вмісті ПЧАС (x<sub>2</sub>) в дослідженому факторному просторі.

Складові досліджуваної системи активаторів позитивно впливають на рівень показника максимальний момент крутіння у<sub>3</sub> за даними реометрії (табл. 3). Тобто, зі збільшенням вмісту факторів x<sub>1</sub> та x<sub>2</sub> відносний ступінь зшивання гум при температурі вулканізації (показник M<sub>HF</sub>) підвищується.

Коефіцієнти регресії рівняння загального вигляду  $\gamma = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$  за показниками властивостей (параметрами) гумових сумішей та гум брекерного типу

Параметри (показники)	Умовне позначення параметра	Коефіцієнти регресії					
		b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>11</sub>	b <sub>22</sub>	b <sub>12</sub>
Клейкість, Н/м	y <sub>1</sub>	17,57	0,21	0,50	0,06	0,33	-0,03
Когезійна міцність, МПа	y <sub>2</sub>	0,512	0,026	0,004	0,017	-0,011	-0,020
Максимальний момент крутіння, M <sub>HF</sub> , дН·м	y <sub>3</sub>	27,182	2,458	1,323	0,866	-0,402	0,631
Час досягнення оптимуму вулканізації при 143 <sup>0</sup> С, t <sub>c90</sub> , хв	y <sub>4</sub>	10,981	0,701	-0,229	0,051	1,319	1,262
Швидкість вулканізації при 143 <sup>0</sup> С, V <sub>c</sub> , дН·м/хв	y <sub>5</sub>	2,422	0,014	-0,002	-0,118	-0,244	-0,096
Умовне напруження при 300% подовженні, f <sub>300</sub> , МПа	y <sub>6</sub>	6,003	0,622	0,093	-0,911	-0,515	0,067
Умовна міцність при розтязі, f <sub>p</sub> , МПа	y <sub>7</sub>	23,715	1,556	0,033	-0,832	0,162	-0,580
Відносне подовження при розриві, e, %	y <sub>8</sub>	667,714	-20,039	-7,696	47,011	29,778	-2,018
Міцність зв'язку з металокордом 3 Л 30, н.у., Н	y <sub>9</sub>	163,26	3,72	13,25	2,44	2,95	16,40
Міцність зв'язку з металокордом 3 Л 30, після прогріву 100 <sup>0</sup> С×25 хв, Н	y <sub>10</sub>	132,25	4,83	14,97	-1,97	10,44	23,72
Рівноважний ступінь набрякання в о-ксилолі, Q <sub>0</sub>	y <sub>11</sub>	4,626	0,128	-0,756	0,580	0,157	-0,320

ся. За значеннями коефіцієнтів регресії більше впливає на цей показник оксид цинку (фактор x<sub>1</sub>). Максимальними значеннями параметра y<sub>3</sub> володіють гуми з максимальним вмістом складових системи активаторів. З рівнем параметра M<sub>HF</sub> певною мірою корелює показник гум f<sub>300</sub> (параметр y<sub>6</sub> – табл. 3), але у зв'язку з негативними значеннями коефіцієнтів регресії при квадратичних складових рівняння (x<sub>1</sub><sup>2</sup> та x<sub>2</sub><sup>2</sup>) максимальні значення параметра y<sub>6</sub> маємо в центрі плану (нульовий рівень «0» – табл. 1). Якщо величина показника 1/Q<sub>0</sub> також характеризує відносний ступінь зшивання вулканізаторів при нормальних умовах випробувань, то очевидним є факт визначального позитивного впливу ПЧАС (x<sub>2</sub>) на ступінь зшивання гум (параметр y<sub>11</sub> – табл. 3).

Збільшення вмісту оксиду цинку та ПЧАС в складах гумових сумішей сприяє швидшому досягненню оптимуму вулканізації за показником t<sub>c90</sub> (параметр y<sub>4</sub> – табл. 3). Найкоротший час досягнення оптимуму вулканізації мають гуми в центрі (нульовому рівні «0») факторного простору. На показник швидкості вулканізації гумових сумішей за даними реометрії V<sub>c</sub> (y<sub>5</sub>) значним є вплив нелінійних складових рівняння регресії. Максимальне значення параметра y<sub>6</sub> маємо в області центру плану.

Подібно до опису впливу складових системи активаторів в дослідженому широкому концентраційному діапазоні на технологічні властивості гумових сумішей та міру зшивання еластомерних композицій математичними моделями, що містять члени з квадратами змінних (факторів), залежності фізико-механічних властивостей гум від вмісту вивчених факторів також описувалися нелінійними

моделями другого ступеня (параметри y<sub>7</sub>–y<sub>10</sub> – табл. 3). Нелінійна залежність за показником умовної міцності при розтязі (параметр y<sub>7</sub>) та розраховані лінії його рівних значень свідчать, що максимальними значеннями f<sub>p</sub> характеризуються гуми в центрі факторного простору, а показник f<sub>p</sub> більш чутливий до зміни концентрації ПЧАС. Нелінійна залежність параметру y<sub>8</sub> від вмісту оксиду цинку та ПЧАС пов'язана з більш суттєвим прямопропорційним впливом нелінійних складових x<sub>1</sub><sup>2</sup>, x<sub>2</sub><sup>2</sup> на значення показника гум відносне подовження при розриві. Полімерна четвертинна амонієва сіль (фактор x<sub>2</sub>) значно переважає за позитивним впливом оксид цинку (фактор x<sub>1</sub>) на міцність зв'язку гум з латунованим металокордом як за нормальних умов (параметр y<sub>9</sub> – табл. 3), так і після короткочасного впливу температури (параметр y<sub>10</sub>). Особливо чутливою до зміни концентрації ПЧАС є адгезія гум при максимальному вмісті оксиду цинку.

З загального аналізу ліній рівних значень параметрів від вмісту складових дослідної системи активаторів визначено, що оптимальними властивостями володіли еластомерні композиції брекерного типу в центрі вивченого факторного простору з вмістом оксиду цинку ~2,5 мас.ч. і ПЧАС ~2,5 мас.ч., які не поступалися за комплексом властивостей серійним гумовим сумішам і гумам. Завдяки поліфункціональній дії ПЧАС розроблена система активаторів забезпечує необхідний рівень властивостей еластомерним композиціям за відсутності в їх складі стеаринової кислоти, модифікатора РУ, каніфолі соснової, вдвічі зменшеним вмістом оксиду цинку (відносно серійної промислової гуми) та може рекомендуватися до розширених випробувань в умовах підприємств.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация.* Научное издание / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнов А.Г. и др. — М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. — 400 с.

2. *Суха І.В.* Розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими полімерними четвертинними амонієвими солями: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06. — УДХТУ. — Дніпропетровськ, 2003. — 20 с.

3. *Соколова Л.О.* Розробка еластомерних композицій адгезійного призначення з модифікованим нітрогенвмісними сполуками монтморилонітом: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06. — ДВНЗ УДХТУ. — Дніпропетровськ, 2009. — 20 с.

4. *Саутин С.Н.* Планирование эксперимента в химии и химической технологии. — Л.: Химия, 1975. — 48 с.

5. *Бондарь А.Г., Статюха Г.А.* Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения, примеры и задачи). — К.: Вища шк., 1976. — 184 с.

Надійшла до редакції 5.12.2011