

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЕ УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Казаков Умрбек Аллаберганович

Ургенчский государственный университет, преподаватель

umrbek_k@list.ru

Ибадуллаев Ахмаджон

Ташкентский институт инженеров железнодорожного транспорта, профессор

ibadullaev1957@bk.ru

Кадиров Хасан Иргашевич

Ташкентский химико-технологический институт, профессор

xqodirov25@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Целью данной работы является изучение реакции конденсации некоторых альдегидов с амидами - мочевиной и тиомочевиной, создание новых средств для резинотехнической промышленности на основе местного сырья, разработка высокоэффективной технологии их получения.

Ключевые слова: альдегиды, конденсация, метиллольные производные, ускоритель, вулканизации каучуков.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the condensation reaction of some aldehydes with amides - urea and thiourea, to create new means for the rubber industry based on local raw materials, to develop a highly efficient technology for their production.

Key words: aldehydes, condensation, methylol derivatives, accelerator, rubber vulcanization.

ВВЕДЕНИЕ

Резинотехническая промышленность Республики Узбекистан ежегодно потребляет около 100 тонн ускорителей вулканизации каучуков. Из-за отсутствия производства ускорителей вулканизации каучуков они завозятся из стран СНГ за валюту.

В тоже время в республике имеются все необходимое сырьё, материалов и оборудования для производства ускорителей вулканизации каучуков – кротоновый альдегид, содержащийся в составе промышленных отходов производстве ацетальдегида в ОАО «Навоиазот», также в республике ежегодно выпускается более 600 тыс. т. мочевины, 1000 т. тиомочевина, 7 тыс. т формальдегида, которые могут быть использованы как основным сырьём производства ускорителей вулканизации каучуков.

ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

Вулканизация – самый важный и распространенный процесс в производстве резинотехнических изделий. В 1839 г. Гудьир основал первое в мире предприятие по производству каучука [1]. Позже, в 1906 г., Энслэгер определил влияние анилина как органического ускорителя на процесс вулканизации серы [2]. Анилин использовался до 1907 года, когда был введен тиокарбанилид из-за его токсикологических свойств. Анилин привел к образованию гуанидинов.

К настоящему времени установлено, что в качестве ускорителей вулканизации каучуков используется более 150 химических веществ, принадлежащих к разным классам состава, из которых около 50 являются наиболее широко используемыми ускорителями в резиновой промышленности.

Механизм вулканического процесса мировыми учеными изучено на основе кинетических [3], термодинамик [4], спектроскопических [5] методик. В частности, проводились исследования природы различных каталитических частиц (ускорителей, активаторов и антиоксидантов) и промежуточных частиц, важных для достижения эффективного процесса вулканизации.

Впервые было обнаружено, что он доминирует в сульфидной связи дисульфидного типа, когда стеарат цинка и N-(1,3-бензотиазол-2-илсульфанил) циклогексанамины использовались в качестве активаторов и ускорителей реакции сшивания серы соответственно. Присутствие мостикового бидентатного комплекса цинка/стеарата в качестве промежуточной среды для реакции сшивания серы научно обосновано, что приводит к образованию дисульфидных соединений в каучуковых сетках [5]. Исследовано влияние ускорителей на реакции, протекающие при вулканизации изопренового каучука жирных кислот с различной длиной алифатической цепи, путем создания новых промежуточных продуктов, состоящих из двуядерных бидентатных цинк/карбоксилатных комплексов [6].

К настоящему времени в мире проведено несколько исследований по синтезу материалов на основе новых типов ускорителей или комбинаций ускорителей [7].

Р. Верди и др. рекомендовали использовать тиурамдисульфид и тетраизононитлиурамдисульфиды для нитрозаминов в качестве высокоэффективных ускорителей [8]. Этот продукт синтезируется из аминов, содержащих длинную разветвленную алкильную цепь, которая ингибирует образование N-нитрозаминов.

С.К. Дебнат и др. исследовали влияние тиурамдисульфида (ТД) и дибензотиазилдисульфида (МБТ), синтезированных на натуральный каучук, и обнаружили высокие механические и противоизносные свойства вновь синтезированной системы ТД-МБТ по сравнению с обычными ТМТД-МБТ [9].

Исследования Д.К. Басу показали синергию между различными дитиокарбаматами и ускорителями группы тиазола во время вулканизации [10]. При этом был сделан вывод, что наилучшую активность в этом отношении проявлял дибензилдитиокарбамат-дибензотиазилдисульфид.

Апрем изучил влияние 1-фенил-2,4-дитиобиурета (ДТБ) и вторичных ускорителей на основе сульфенамида на резиновые смеси и научно обосновал повышение эффективности вулканизации в традиционных и эффективных системах вулканизации ДТБ [11].

Вулканические ускорители этого семейства сульфенамидов имеют особое значение в связи с их медленной реакцией на реакцию вулканизации, хорошей диспергируемостью в резиновых смесях за счет их разжижения при относительно низких температурах. Они широко используются в качестве эффективных ускорителей в технологии производства многих резинотехнических изделий, таких как шины и виброизоляторы.

Степень вулканизации и эффективность сшивания в процессе вулканизации в промышленности обычно являются ускорителями [12], активаторы [13], антиоксиданты. В настоящее время являются наиболее широко используемыми органическими ускорителями хиноны, амины, бензотиазолы, сульфенамиды, тиурам, дифенилгуанидин, диметилдитиокарбаматы и дитиокарбаматы.

В настоящее время описаны более тысячи соединений, способных ускорять процесс вулканизации. Но, несмотря на это, интенсивно продолжается поиск новых эффективных ускорителей вулканизации каучуков и в настоящее время.

В свете вышеизложенного, разработка новых высокоэффективных ускорителей вулканизации каучуков на базе доступного местного сырья и отходов промышленности является весьма актуальной задачей.

Целью исследования является изучение взаимодействия кротоновой фракции с амидами – мочевиной и тиомочевинной и разработка технологий получения ускорителей вулканизации каучуков для резинотехнической промышленности.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Опыт 1. В реактор помещают 127 см^3 (2,5 моль) кротонового альдегида и охладив реактор до температуры $0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсивно перемешивая, постепенно помещают 60 г (1 моль) мочевины. Образуется маслоподобная жидкость. Продукты реакции сливают в фарфоровую чашку, помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре $105-120 \text{ }^\circ\text{C}$, измельчают, просеивают через сито 014 К. Выход 106 г или 94,6 % от теории.

Опыт 2. В реактор помещают 80 см^3 (1 моль) кротонового альдегида и при перемешивании добавляют порциями 30 г (0,5 моль) мочевины. Реакцию проводят при температуре $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 - 3 часов. После окончания образовавшуюся маслоподобную жидкость сливают в фарфоровую чашку и сушат при $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов. Образуется твердая масса коричневого цвета. Массу измельчают и отсеивают через сито 014 К. Продукт реакции плохо растворим в воде, органических и неорганических растворах. Температура плавления $112 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход 75,5 г или 92,0 % от теории.

Опыт 3. В раствор помещают 160 см^3 (2 моль) кротонового альдегида и при интенсивном перемешивании порциями добавляют 76 г (1 моль) тиомочевины. Перемешивание осуществляют в магнитной мешалке. Реакцию проводят при температуре $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2,5 - 3,0 часов. Образуемую маслоподобную жидкость сливают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре $105 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 3 часов. Образуется твердая масса темно-коричневого цвета. Продукты реакции измельчают и просеивают. Полученный продукт нерастворим в воде, спиртах, ароматических углеводородах, слабых растворах щелочи и кислот (HCl , H_2SO_4). Выход 171 г или 95 % от теории. Температура плавления $102 \text{ }^\circ\text{C}$.

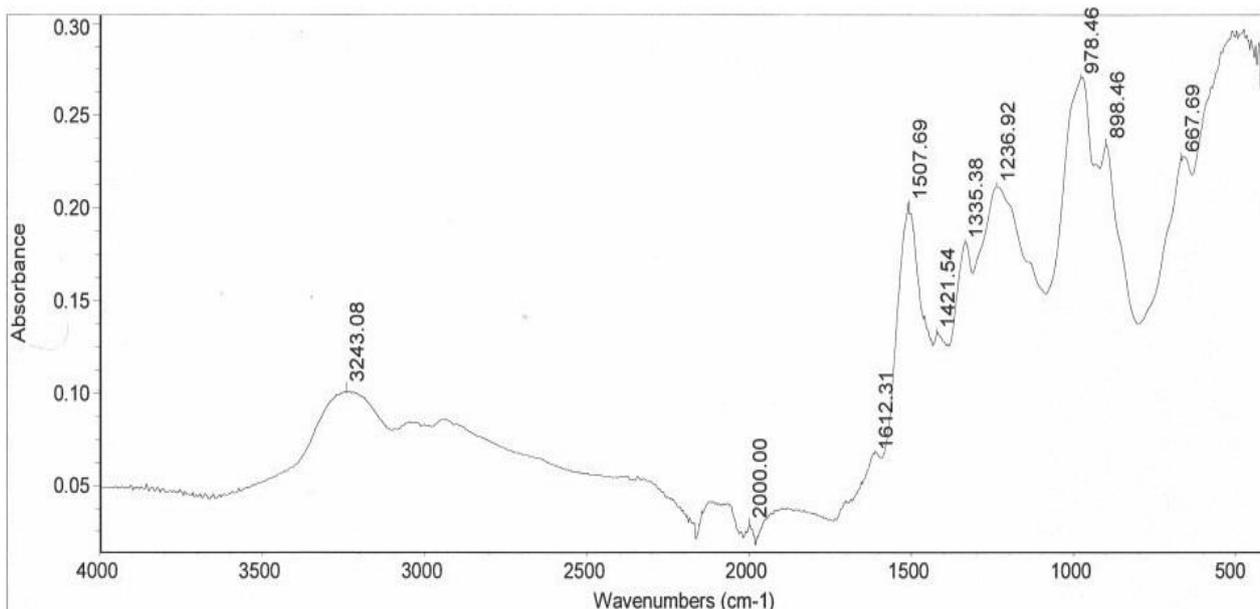


Рис.1. ИК-спектр продукта опыта 1.

В ИК-спектрах смолы наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях: $1300 - 800 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям - C - C -; - C - O -; - C - N - связи; 1580 см^{-1} -деформационным колебаниям NH_2 - связи; $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$ - валентным колебаниям O - H и C - H - связи и 1540 см^{-1} -валентным колебаниям C - O - связи. ИК-спектры жидкой и твердой смолы не отличаются друг от друга.

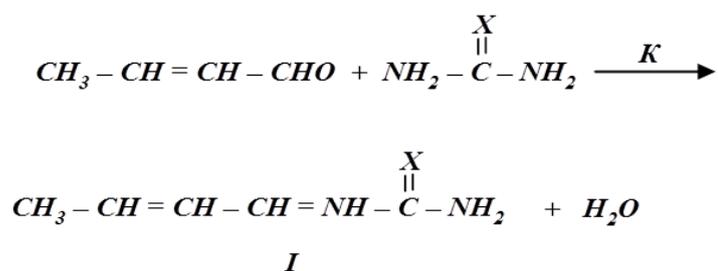
В исследованиях также определена эластичности резин, полученных с использованием гидрокси- и аминсодержащими ускорителями вулканизации каучуков, сущность метода заключается в растяжении образцов с заданной силой и измерении их удлинения через определенное время.

ОБСУЖДЕНИЕ

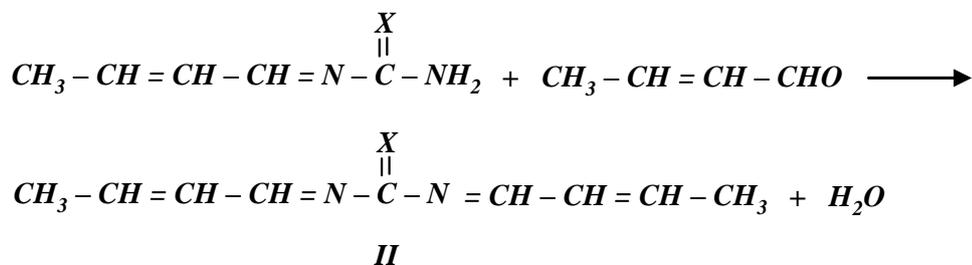
Как упоминалось выше, кротоновый альдегид является самым доступным среди альдегидов, который образуется в качестве побочного продукта (6% от целевого продукта) в производстве ацетальдегида путем гидратации ацетилена. Кротоновый альдегид весьма реакционно-способный продукт, из-за отсутствия удобных методов его переработки до настоящего времени не находит промышленного применения.

В литературе имеется множество работ по переработке кротонового альдегида в целевой продукт. С целью разработки новых карбомидных смол взамен привозного, на основе местного сырья, нами изучена конденсация кротонового альдегида с мочевиной и тимочевинной.

Из литературных исследований известно, что при конденсации амидов с формальдегидом в силнокислой среде происходит циклизация продуктов взаимодействия и образования гидратированных пиримидинов. Нами доказано, что, подобное соединение можно получить из карбамида и кротонового альдегида, ацетона и других карбонильных соединений. Присоединения кротонового альдегида к карбамиду идет очень быстро, без катализаторов. При нагревании смеси кротонового альдегида с карбамидом в присутствии растворителя (вода, спирт) при 40-60 °С идет бурная реакция, в результате чего образуется смола. Реакция идет по стадиям. Регулируя соотношение кротоновый альдегид: мочевины, можно регулировать выход образующегося продукта. При соотношении кротоновый альдегид: карбамид = 1:1 образуется кротонилиденмочевина по схеме:



При нагревании смеси кротонового альдегида и карбамида в избытке кротонового альдегида образуется дикротонилиденмочевина по схеме:



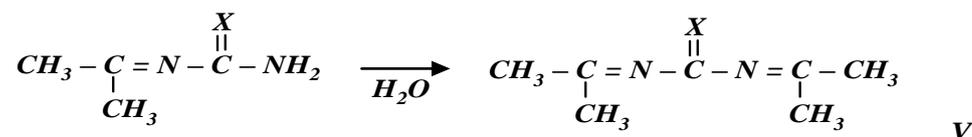
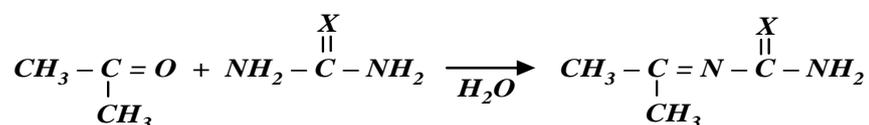
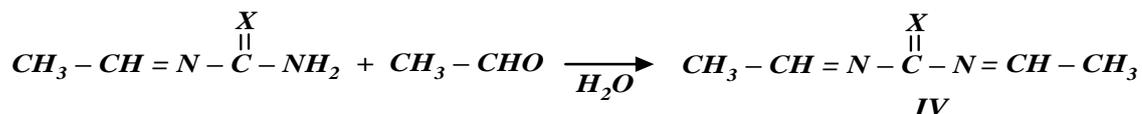
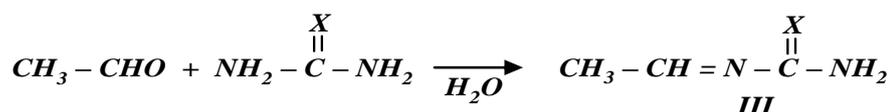
Образовавшиеся продукты I и II в присутствии минеральных кислот отверждаются с образованием твердого сшитого продукта. Отверждение продуктов I и II нецелесообразно, в связи с применением их в качестве ускорителя вулканизации каучуков. Отвержденные смолы трудно поддаются процессу измельчения.

Вязкость смолы зависит, в основном от температуры реакции: чем ниже температура, тем ниже вязкость смолы и, наоборот. При нагревании смолы при температурах 110 - 120 °С в течении 2 - 3 часов образуется твердая масса, которую можно измельчать в порошок.

Известно, что молекулы карбамида и тиокарбамида могут вступать в реакцию с четырьмя молекулами альдегида (формальдегида). Поэтому, нами изучена реакция карбамида и тиокарбамида с кротоновым альдегидом при соотношении 1:1÷1:4.

При этом установлено, что реакция хорошо идет при соотношении кротоновый альдегид : мочевины (тиомочевина) = 1:1÷2:1. дальнейшее увеличение кротонового альдегида не приводит к желаемому результату, так как кротоновый альдегид не вступает в реакцию. Причиной этого явления, как нам кажется, является то, что кротоновый альдегид, вступая в реакцию с мочевиной и тиомочевинной в соотношении 1:1÷2:1, снижает активность аминогрупп мочевины и тиомочевины из-за стерического эффекта.

При применении кротоновой фракции вместо чистого кротонового альдегида все компоненты, которые имеются в составе кротоновой фракции, вступают в реакцию с мочевиной (или тиомочевинной) по схеме:



Поскольку продукты (III - V) являются эффективными ускорителями вулканизации каучуков, экономически выгодно использование кротоновой фракции вместо чистого кротонового альдегида.

Известно [14], что вулканизационные процессы во многом определяются структурой каучука и составом ускорителей. Учитывая содержание УВ-1 в своем составе одновременно донорных и акцепторных групп, способных образовывать сложные комплексы, снижающие энергию активации вулканизации, образования пространственной структуры.

Испытания ускорителей вулканизации проведены на резиновых смесях в эталонных модельных резиновых смесях на основе бутил каучука БК со следующим составом (табл.2).

Таблица 2

Рецептура резиновых смесей на основе бутил каучука

№	Название ингредиентов	Содержание, % масс
1	Каучук БК-100	100
2	Сера	2
3	Окись цинка	5
4	Эталон альтакс	0,5
5	Синтезированный УВ-1	0,5

Для сравнения свойств был использован традиционный производственный ускоритель - альтакс. Эталонные смеси приготовлены на лабораторных вальцах \varnothing 16. Исследование провели при температуре 155 °С, в течении τ - 30 минут. Физико-механические свойства были изучены на разрывной машине РМ -300.

Таблица 3

Показатели некоторых физико-механических и технологических свойств модельных резиновых смесей в присутствии эталонного и синтезированного ускорителя (кинетика вулканизации, Т-185°С, τ - 30 мин)

Образцы	Кинетика вулканизации				Вязкость по Муни, при Т-100 °С, τ - 4 мин	Твердость Шору, ш.б.	Плотность, кг/см ³	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, 500 %
	ML	MH	T30/s	T60/s					
Эталон	3.10	13.3	28.34	36.77	87,01	66	1,043	17,74	1,71
УВ-1	1.75	7.30	29.15	42.55	70,30	53	1,084	14,5	2,03

Как показали результаты исследования опытных образцов, по кинетике вулканизации наблюдается некоторое замедление по времени Ф-1 по сравнению с альтаксом при Т 30/s, крутящий момент тоже несколько ниже. Но по вязко-пластическим показателям, смеси содержащие Ф-1 намного пластичны и мягче (53 ус.ед). Прочностные свойства образцов немного ниже (14,5) чем образцы, содержащие альтакс (17,74). Но вышеуказанные показатели экспериментально можно корректировать на последующих нескольких этапах исследований.

На основании проведенных испытаний сделан вывод о том, что вышеуказанные ускорители могут заменить промышленные ускорители, такие, как каптакс и альтакс. Наиболее приемлемым среди них является ускорители серии УВ-2 (продукт конденсации кротонового альдегида с тиомочевинной и композиции на их основе).

Ускорители группы альдегидаминов - сильно различаются между собой по механизму действия на каучук.

Подробно исследованы свойства ускорителей типа альдегидамино - бутиральдегиданилин, кртональдегид аммиак, гексаметилентетрамин и формальдегид-п-толуидин.

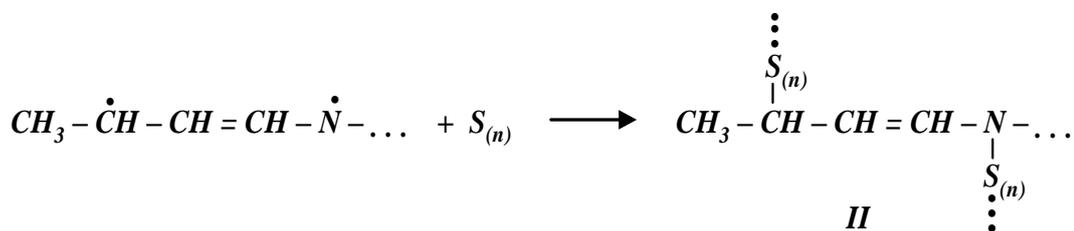
В литературе есть сведения о том, что продукт конденсации кротонового альдегида с аммиаком (вязкое масло коричневого цвета, $d = 1,04$) относится к ускорителям средней силы.

Исследование свойств вулканизатов, полученных с применением продукта конденсации кротоновой фракции с мочевиной (тиомочевинной) или его олигомера показало, что они являются более активными по сравнению с каптаксом, и при этом время вулканизации сокращается на 15 мин.

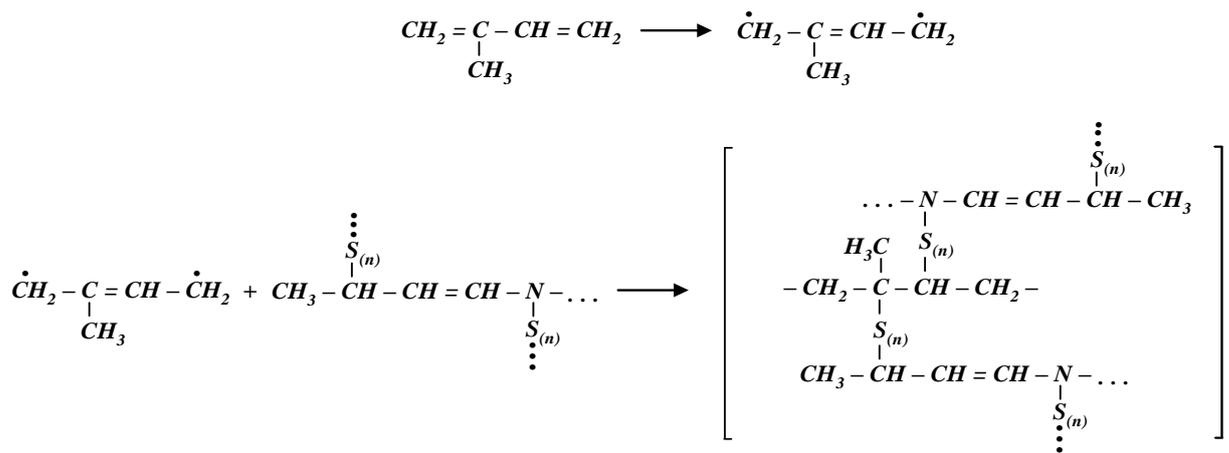
Данный продукт являясь сопряженным диеном, очень легко вступает в реакцию с серой и каучуком. При этом возможно образование следующих радикалов, как в случае бутадиена-1,4:



С серой продукт (I) может образовать следующее промежуточное соединение:



Продукт (II) с изопреном могут взаимодействовать по схеме:



где: $n = 8$

Образование радикалов вполне возможно, так как энергия связей $\text{C} = \text{N}$ связи (84 ккал) намного меньше, чем энергия связей $\text{C} = \text{C}$ (0,16 ккал).

Поэтому все синтезированные соединения оказались хорошими ускорителями вулканизации каучуков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции конденсации кротонового альдегида и кротоновой фракции, отхода производства АО «Навоiazот», с мочевиной и тиомочевинной. Изучены технологические параметры процесса конденсации, установлены их оптимальные условия, при которых выход продуктов конденсации высок и составляет 90 - 95 %. Установлено, что конденсация мочевины (тиомочевины) с кротоновой фракцией происходит с образованием продукта линейного и циклического строения. Состав и строение полученных продуктов доказаны с помощью ИК-спектроскопии и данными элементного анализа. Полученные продукты были испытаны в качестве ускорителя вулканизации каучуков. Как показали результаты исследования опытных образцов, по кинетике вулканизации наблюдается некоторое замедление по времени УВ-1 по сравнению с альтаксом при $T 30/s$, крутящий момент тоже несколько ниже, но при этом вязко-пластическим показателям намного пластичны и мягче и прочностные свойства также немного ниже.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Cai, G.-R. (2010). Redefining Vulcanization. Technol. Cult, 51, 357–387.
2. Datta, R. N. (2002). Rubber Curing Systems. Rapra Technology Ltd.: Shawbury, p 160.

3. Milani, G., Milani, F. (2017) Closed form numerical approach for a kinetic interpretation of high-cis polybutadiene rubber vulcanization with sulphur. *J. Math. Chem*, 55, 552–583.
4. Mathew, A.P., Packirisamy, S., Thomas S. (2001) Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: Thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab*, 72, 423–439.
5. Yuta, S., Ryota, U., Atitaya, T., Preeyanuch, J., Yuko, I. (2018) Dominant formation of disulfidic linkages in the sulfur cross-linking reaction of isoprene rubber by using zinc stearate as an activator. *RSC Advances*, 8, pp.10727.
6. Junkong, P., Morimoto, R., Miyaji, K., Tohsan, A., Sakaki, Y., Ikeda, Y. (2020). Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes, *RSC Adv.*, 10 4772-4785.
7. Alam, M.N., Mandal, S.K., Debnath, S.C. (2012) Effect of zinc dithiocarbamates and thiazole-based accelerators on the vulcanization of natural rubber, *Rubber Chem. Technol.* 85 (1) 120–131.
8. Viridi, R., B. Grover, K. Ghuman. (2019) “Nitrosamine safe” thiuram disulfide, *Rubber Chem. Technol.* 92 (1) p. 90–109.
9. Alam, M.N., Mandal, S.K., Roy, K., Debnath, S.C. (2014) Synergism of novel thiuram disulfide and dibenzothiazyl disulfide in the vulcanization of natural rubber: curing, mechanical and aging resistance properties, *Int. J. Ind. Chem.* 5 (1) 8.
10. Debnath, S.C., Basu, D.K. (1994) Studies on cure synergism. I. Effect of safe zinc dithiocarbamates on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerators, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (5) 597–603.
11. Aprem, A.S., Joseph, K., Mathew, T., Altstaedt, V., Thomas, S. (2003) Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide, *Eur. Polym. J.* 39 (7) 1451–1460.
12. Шашок, Ж. С. (2018). Технология эластомерных материалов. учеб.-метод. пособие Минск: БГТУ, – 128 с.
13. Heideman, G. (2004). Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber Compounds. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 11, 47–56.
14. Юсупбеков, А.Х., Юлдашов, Д.Я. (2015). Закономерности формирования трехмерных структур в наполненных эластомерных системах в присутствии новых активаторов и ускорителей вулканизации. Журнал “Композиционные материалы” -№ 1, стр.28.