



UDC 547.1 +54.057 + 661.783/.789

FERROCENE-CONTAINING PLASTICIZER BASED ON CASTOR OIL GLYCEROLYSIS PRODUCTS

Elena Yu. Nesterova¹, Taisiya V. Ognevaya², Kyrlyo I. Tymoshenko³*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine**Received 30 October 2021; accepted 10 January 2022; available online 28 January 2022*

Abstract

Glycerolysis of castor oil was carried out by heating with an excess of glycerol for 5–6 hours. The ferrocene-containing plasticizer was synthesized by acylation of castor oil glycerolysis products in anhydrous benzene under the action of ferrocenecarboxylic acid chloride obtained from ferrocenecarboxylic acid and PCl_5 . The synthesis of ferrocenecarboxylic acid was carried out by passing gaseous CO_2 through a benzene solution of ferrocene in the presence of anhydrous aluminum chloride with heating and stirring. The yield of ferrocenecarboxylic acid is affected by the order of mixing of the reagents, the ferrocene loading mode, the conditions for the decomposition of the reaction mixture and the method of the product's isolation. Ferrocenecarboxylic acid isolated from an aqueous medium is a crystalline hydrate of $\text{FcCOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ according to DSC and TG data and forms the corresponding acid chloride in a low yield. The TG curve of this acid has two stages of weight loss in the range of 35–160 °C and a total weight loss of 17.8 %, which is associated with the evaporation of adsorbed and crystallization water. After recrystallization from a mixture of benzene : petroleum ether these two stages of weight loss are absent on the TG curve. Recrystallization of ferrocenecarboxylic acid allows to remove the water of crystallization and increase the yield of acid chloride. The ferrocene-containing plasticizer is a dark red oil and consists of a mixture of ferrocenoylglyceroltriacrylates (FGR) with a content OH group of 3.30–8.84 %. The physical and chemical characteristics of FGR were determined: acid number, refractive index, content of iron. It was shown by DSC method that the addition of FGR in an amount of 7 % to the oligomeric divinyl nitrile rubber СКН-10-КТР causes a shift in the glass transition temperature by more than 20 °C towards lower temperatures.

Keywords: ferrocenecarboxylic acid; castor oil; glycerolysis; plasticizer; composite propellants.

ФЕРОЦЕНОВМІСНИЙ ПЛАСТИФІКАТОР НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ ГЛІЦЕРОЛІЗУ КАСТОРОВОЇ ОЛІЇ

Олена Ю. Нестерова¹, Таїсія В. Огнева², Кирило І. Тимошенко³*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

Анотація

Гліцероліз рицинової олії здійснювали при нагріванні з надлишком гліцеролу на протязі 5–6 годин. Синтез пластифікатора, що містить фероцен, проводили шляхом ацилювання у безводному бензолі продуктів гліцеролізу рицинової олії хлорангідридом фероценкарбонової кислоти, який отримували при дії на фероценкарбонову кислоту PCl_5 . Синтез фероценкарбонової кислоти здійснювали пропусканням газоподібного CO_2 через бензольний розчин фероцену у присутності безводного хлориду алюмінію при нагріванні та перемішуванні. На вихід фероценкарбонової кислоти впливає порядок змішування реагентів, режим завантаження фероцену, умови розкладання реакційної суміші та виділення продукту. За даними ДСК і ТГ знайдено, що фероценкарбонова кислота, яка виділена з водного середовища, є кристалогідратом $\text{FcCOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і утворює відповідний хлорангідрид з низьким виходом. Крива ТГ даної кислоти має дві стадії втрати ваги у інтервалі 35–160 °C із загальною втратою маси – 17.8 %, що пов'язано з випаровуванням адсорбованої та кристалізаційної води. Після перекристалізації із суміші бензол : петролейний ефір на кривій ТГ відсутні ці дві стадії втрати ваги. Перекристалізація фероценкарбонової кислоти дозволяє позбутися кристалізаційної води та збільшити вихід хлорангідриду. Пластифікатор, що містить фероцен, представляє собою темно-червону в'язку олію і складається з суміші фероценоїлгліцерилтрицинолеатів (ФГР) із вмістом OH груп 3.30–8.84 %, Визначено фізико-хімічні характеристики ФГР: кислотне число, показник заломлення, вміст феруму. За допомогою методу ДСК показано, що додавання ФГР у кількості 7 % до олігомерного дивінілнітрильного каучуку СКН-10-КТР викликає зсув температури склування більш ніж на 20 °C у бік низьких температур.

Ключові слова: фероценкарбонова кислота; рицинова олія; гліцероліз; пластифікатор; тверде ракетне паливо.

*Corresponding author: e-mail: bernyelzon@gmail.com

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i4.243493

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЙ ПЛАСТИФИКАТОР НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ГЛИЦЕРОЛИЗА КАСТОРОВОГО МАСЛА

Елена Ю. Нестерова, Таисия В. Огневая, Кирилл И. Тимошенко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, 49100, пр. Гагарина, 72, Днепро, Украина

Аннотация

Глицеролиз касторового масла осуществляли при нагревании с избытком глицерина в течение 5–6 часов. Синтез ферроценосодержащего пластификатора проводили путем ацилирования в безводном бензоле продуктов глицеролиза касторового масла хлорангидридом ферроценкарбоновой кислоты, который получали при действии на ферроценкарбоновую кислоту PCl_5 . Синтез ферроценкарбоновой кислоты осуществляли пропусканием газообразного CO_2 через бензольный раствор ферроцена в присутствии безводного хлорида алюминия при нагревании и перемешивании. На выход ферроценкарбоновой кислоты влияет порядок смешения реагентов, режим загрузки ферроцена, условия разложения реакционной смеси и выделения продукта. По данным ДСК и ТГ найдено, что ферроценкарбоновая кислота, выделенная из водной среды, представляет собой кристаллогидрат $FeCOOH \cdot 3H_2O$ и образует соответствующий хлорангидрид с низким выходом. Кривая ТГ данной кислоты имеет две стадии потери веса в области 35–160 °С и общей потерей массы – 17.8 %, что связано с испарением адсорбированной и кристаллизационной воды. После перекристаллизации из смеси бензол : петролейный эфир на кривой ТГ отсутствуют эти две стадии потери веса. Перекристаллизация ферроценкарбоновой кислоты позволяет избавиться от кристаллизационной воды и увеличить выход хлорангидрида. Ферроценосодержащий пластификатор представляет собой темно-красное масло и состоит из смеси ферроцепоилглицерилрицинолеатов (ФГР) с содержанием ОН групп 3.30–8.84 %, Определены физико-химические характеристики ФГР: кислотное число, показатель преломления, содержание железа. С помощью метода ДСК показано, что добавление ФГР в количестве 7 % к олигомерному дивинилнитрильному каучуку СКН-10-КТР вызывает сдвиг температуры стеклования более чем на 20 °С в сторону низких температур.

Ключевые слова: ферроценкарбоновая кислота; касторовое масло; глицеролиз; пластификатор; твердое ракетное топливо.

Введение

Смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ), способные гореть без доступа воздуха с выделением большого количества тепла и газообразного рабочего тела, широко используются в твердотопливных ракетных двигателях для создания реактивной тяги. Известно [1–4], что ионы Fe^{2+} повышают эффективность и скорость горения наиболее распространенных смесевых твердых ракетных топлив на основе неорганического окислителя (например, перхлората аммония), жидкого горючего – связующего (например, функциональных олигомерных каучуков с карбоксильными, гидроксильными, эпоксидными, изоцианатными группами), металлического топлива (например, порошка алюминия), пластификатора и технологических добавок [1]. Оксид железа проявляет высокую каталитическую активность непосредственно в зоне горения СТРТ, однако введение его в состав топлива более чем 2 % приводит к уменьшению количества окислителя или металлического горючего и вызывает нежелательное снижение энергетики твердотопливной системы [2; 3]. Проблема введения железа в состав СТРТ решается за счет использования в качестве катализаторов горения жидких производных ферроцена, среди которых штатными катализаторами выступают алкил производные ферроцена: 1,1'-диэтилферроцен, 2,2-бис (этилферроценил) пропан

(торговое название-catocen), н-бутилферроцен и другие [4]. Основной проблемой при использовании в составе СТРТ большинства жидких производных ферроцена, особенно низкомолекулярных, является склонность их к диффузии в топливной массе и экссудация; отсутствие свойств пластификаторов и способность к кристаллизации при низких температурах. Это приводит к неоднородности топливной композиции, сказывается в ухудшении баллистических характеристик заряда, снижении стабильности топлива при хранении и эксплуатации. Поэтому содержание жидких низкомолекулярных ферроценовых соединений в СТРТ, как правило, не превышает 1 %, ограничивая возможности повышения скорости горения топливных составов [5].

Одним из наиболее эффективных способов уменьшения летучести жидких производных ферроцена является повышение их термодинамической совместимости с полимерным связующим и объединение функции регулятора скорости горения и пластификатора, который в структуре топливной массы распределяются в виде мельчайших капель в полимерной сетке связующего. Такой подход позволит упростить технологию смешения и повысить содержание твердых компонентов в топливе [6]. К тому же эффективная пластификация приводит к снижению температуры

стеклования функциональных олигомерных каучуков в составе горюче-связующего и увеличивает морозостойкость топлива, что является важной эксплуатационной характеристикой твердотопливного заряда.

Нами разработан комплексный подход к решению проблемы экссудации жидких производных ферроцена из топливного заряда, который заключается в создании полифункционального пластификатора с характеристиками катализатора горения СТРТ, термодинамической совместимостью с горюче связующим и возможностями сшивающего агента. Для этого нами был получен эфир ферроценкарбоновой кислоты и продуктов глицеролиза касторового масла. Использование касторового масла связано с его функциональностью (три ОН группы в одной молекуле), высокой однородностью состава (содержит ~90 % триглицерида рицинолевой кислоты), доступностью как возобновляемого ресурса, за который, в отличие от других сырьевых растительных источников, не конкурируют пищевая и химическая отрасли промышленности.

Известно широкое использование касторового масла в качестве пластификатора пироксилиновых порохов [7], сшивающего агента и лубриканта в твердых ракетных топливах [8]. С использованием касторового масла или его производных получают жесткие полиуретановые пенопласты [9], пенополиуретаны [10], реактопласты на основе полиуретанмочевин [11], полиуретаны для медицинских целей [12–15]. С учетом того, что за последнее десятилетие использование сырья на биологической основе привело к интенсивному развитию «зеленой химии» за счет интеграции незначительной токсичности получаемых материалов [16] и способности к биоразложению [17; 18], выбор данного сырья является достаточно рациональным.

Экспериментальная часть

Бензол очищали ректификацией с дефлегматором и высушивали перегонкой над металлическим натрием. Масло касторовое фармацевтическое, соответствующее [19], промывали раствором щелочи, сушили над прокаленным $MgSO_4$, обезвоживали путем двукратного повторения операции по разбавлению сухим бензолом с последующей азеотропной отгонкой. Ферроцен очищали возгонкой; безводный

пентахлорид фосфора и безводный хлорид алюминия использовали фирмы «Merck». Глицерин фармакопейный (99.8%) производства «DOW».

Чистоту продуктов отслеживали с помощью газового хроматомакс-спектрометра (ГХМС) фирмы Shimadzu, модели GCMS-QP2020. Колонка Rtx-5MS (95 % диметилполисилоксан – 5 % дифенилполисилоксан), длина 30.0 м, толщина 0.25 мкм, внутренний диаметр 0.25 мм, макс. темп. 330 °С. Газ-носитель – гелий, первичное давление 500–900 кПа, входящее давление 100 кПа; поток продувки 3 мл / мин; ионизация электронным ударом.

Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 6000 способном одновременно проводить термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) в атмосфере аргона (скорость подачи 20 мл /мин). Термограммы ДСК каучука СКН-10 КТР и его смесей получали на приборе METTLER STARe SW9.30

Кислотное число определяли титриметрическим способом по ISO 660:83, гидроксильное число в соответствии с ISO 2554-74, содержание гидроксильных групп по способу [20].

Глицеролиз касторового масла проводили аналогично [21]. В трёхгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и устройством для подвода газа помещали 50 мл (0.684 г-моль) глицерина. Реакцию проводили в среде азота. Глицерин в течение двух часов грели при температуре 220–230 °С. Затем добавляли 0.5 г (0,002 г-моль) лаурата натрия, 0.076 г (0.34 мг-моль) оксида свинца и 159 г (165 мл) предварительно обезвоженного касторового масла, при этом температура реакционной смеси не должна опускаться ниже 200 °С. В течение 5–6 часов интенсивно перемешивали при температуре 220–240 °С. Окончание реакции определяли по полному растворению пробы в метаноле. После окончания реакции смесь охлаждали и избыток глицерина удаляли тщательным промыванием 20% водным раствором ацетона (2 x 100 мл), затем насыщенным водным раствором хлорида натрия (3 x 100 мл), насыщенным водным раствором бикарбоната натрия (2 x 100 мл) и снова насыщенным раствором хлорида натрия (2 x 100 мл). После разделения слоев, верхний органический слой сушили над

прокаленным $MgSO_4$ в течение 12 часов, добавляли равное по объему количество сухого бензола и отгоняли бензол на роторном вакуумном испарителе. Операцию повторяли дважды. Получили продукты гидролиза касторового масла (ПГКМ) в виде бесцветной вязкой жидкости. Выход 44–51 г (70–80 %). Физико-химические характеристики ПГКМ приведены в табл. 1.

Синтез ферроценоилглицерилрицинолатов (ФГР). К раствору хлорангидрида ферроценкарбоновой кислоты, полученному по [22] из 2.3 г (0.01 г-моль) ферроценкарбоновой кислоты и 2.1 г (0.01г-моль) пентахлорида фосфора в 30 мл сухого бензола, прибавляли 3.72 г (0.01г-моль) ПГКМ и продували эту смесь азотом в течение часа при перемешивании. Затем прикапывали раствор 1.4 мл (0.01 г-моль) триэтиламина в 5 мл сухого бензола. Полученную массу нагревали в течение 2–3 часов при температуре бани 60–70 °С, затем охлаждали, промывали насыщенным раствором хлорида натрия (2 x 50 мл), насыщенным раствором бикарбоната натрия (2 x 50 мл) и снова насыщенным раствором хлорида натрия. После разделения органический слой сушили прокаленным $MgSO_4$ в течение 12 ч, добавляли равное по объему количество сухого бензола и отгоняли растворитель на роторном вакуумном испарителе. Получали продукт в виде вязкой темно-красной жидкости. Выход 4.2 г (79 %). ИК-спектр (тонкая пленка), ν , cm^{-1} : 3100 - 2936 (ОН), 1750

($C=O_{ester}$), 1726 ($C=O_{ester}$), 1375 (COR), 1360 (COFc), 1156 (C-C), 1017(C-C Ср-кольца Fc), 490 (Fe-Ср); Физико-химические характеристики ФГР приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным исследований [23] взаимодействие избытка глицерина с касторовым маслом протекает по схеме, представленной на рис. 1. Продукты гидролиза касторового масла (ПГКМ) имеют первичные и вторичные гидроксильные группы, что дает возможность проведения как химической модификации этих соединений, так и применения их в качестве полиольной компоненты в синтезе полимеров [14]. Глицеролиз касторового масла нами проводился аналогично методике [21] в атмосфере азота при температуре 220–250 °С. Для избавления от остатков влаги к ПГКМ добавляли сухой бензол и затем проводили азеотропную отгонку водно-бензольной смеси на роторном испарителе в течение 3–4 ч под уменьшенным давлением. Основными продуктами гидролиза являются моноглицериды рициновой кислоты – 40–60 % (соединения 1 и 2) [21; 23]. Анализ на содержание альфа-диола, проведенный по модифицированному методу Брэдфорда, Поле, Гантера и Меленбаха [24] показал наличие от 48 до 57 % альфа-диола, который соответствует соединению 1 на рис. 1

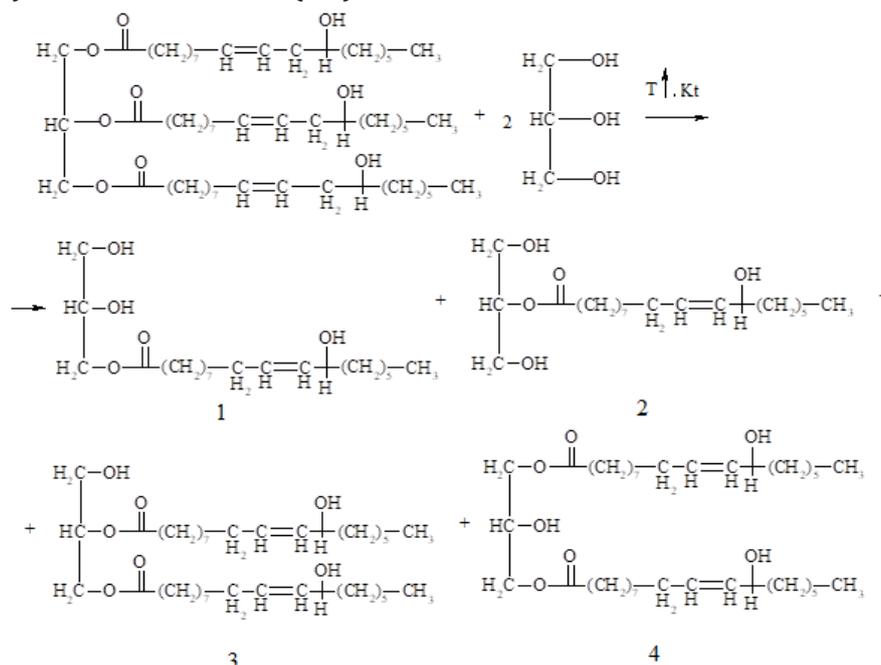


Figure 1. Scheme of Castor Oil's Glycerolysis
Рис. 1. Схема гидролиза касторового масла

Синтез ферроценкарбоновой кислоты (ФК) с целью получения достаточного количества этого продукта проводили карбонилированием ферроцена, аналогично методике [25], при пропускании газообразного CO_2 через раствор ферроцена в сухом бензоле в присутствии избытка безводного хлорида алюминия. Нами было определено, что выход продукта увеличивается, в случае если предварительно пропускать через сухой бензол с безводным хлоридом алюминия газ CO_2 в течение 30 мин.; загрузку кристаллического ферроцена проводить поэтапно, небольшими порциями; исходный ферроцен очищать возгонкой; проводить разложение реакционной массы в присутствии хлорида олова; ФК из реакционной массы экстрагировать раствором щелочи с последующим осаждением при подкислении. Идентичность полученной ФК подтверждено методом хроматомасс-спектрометрии и ДСК.

Масс-спектр полученной ФК полностью соответствует приведенному описанию в [26] и спектру в базе NIST [27]. Нужно отметить, что для большинства ароматических кислот фрагментация молекулярного ион-радикала $\text{M}^{\bullet+}$ начинается с потери радикала OH^{\bullet} с образованием характерного ацильного иона $[\text{M}-17]^+$, последующим его декарбонилированием (отщепление CO , Δm 28) и образованием менее интенсивного арильного иона, а также потерей радикала $\bullet\text{CO}_2\text{H}$ с появлением характеристического иона $[\text{M}-45]^+$. Фрагментация ФК протекает с

отщеплением от молекулярного иона $\text{M}^{\bullet+}$ радикала $\text{C}_5\text{H}_5^{\bullet}$ и образованием иона $[\text{M}-65]^+$, который при декарбонилировании образует наиболее устойчивый ион $[\text{M}-93]^+$ m/z 138 ($I = 100\%$), где, как предполагают авторы [25], гидроксильная группа связана с атомом железа. Особенности распада ФК указывают на сильное электронодонорное влияние ферроценильного фрагмента на карбоксильную группу, что приводит к некоторому снижению кислотных свойств [28] по сравнению с бензойной кислотой.

Характер термодеструкции ФК, полученной при осаждении из водного щелочного раствора кислотой и после перекристаллизации из смеси бензол-петролейный эфир, исследовали методами ТГА, ДТА и ДСК в диапазоне температур от +25 до 600 °С, при скорости нагрева 10 град/мин (рис. 2). Полученная при осаждении из водной щелочи соляной кислотой ФК содержит некоторое количество кристаллизационной воды, которую удалось обнаружить на термограммах ДСК. Кривая ТГ имеет две стадии потери веса в интервале температур 42–162 °С и общей потерей массы – 17.8 %, что может быть связано с испарением адсорбированной воды при нагреве до 84 °С и далее кристаллизационной. Исходя из соотношения масс, общую формулу ФК можно представить в виде $\text{FcCOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После перекристаллизации из смеси бензол:петролейный эфир на кривой ТГ отсутствуют эти две стадии потери веса.

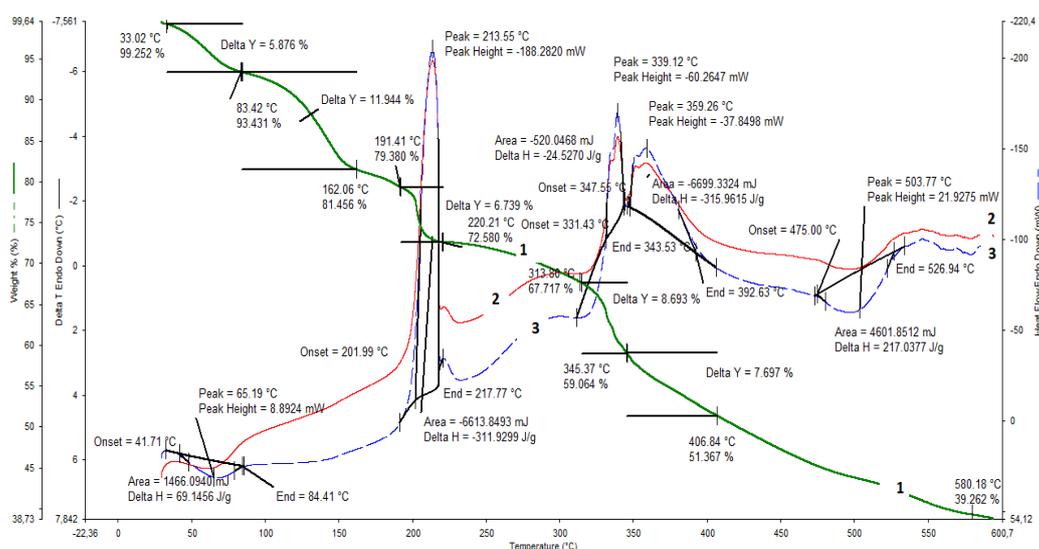


Fig. 2. Thermograms of ferrocenecarboxylic acid from an aqueous solution.: 1.TG, 2.DTA, 3.DSC
Рис. 2. Термограммы ферроценкарбоновой кислоты из водного раствора: 1.ТГ, 2. ДТА, 3.ДСК

В обоих случаях ФК имеет инконгруэнтное плавление (плавление с разложением) – пик плавления не воспроизводится при повторном нагреве и выражен не одной, а несколькими аномалиями ДСК. Процесс плавления протекает в несколько этапов: первый этап выражен эндотермическим максимумом с началом при 202 °С, потерей массы 6.7 % с тепловым эффектом $\Delta H = 312$ Дж/г (для переосажденной FcCOOH) и 9.4 % с $\Delta H = 245$ Дж/г (для перекристаллизованной FcCOOH). Второй этап демонстрирует более полное разложение с потерей массы до 25 % в температурном диапазоне 310–480 °С, что может быть связано с деструктивными превращениями ферроценильного фрагмента, аналогично описанному в [29], и образованием оксида железа при более высокой температуре. Высокое содержание несгораемого остатка, очевидно, определяется количеством железа, содержащемся в молекуле ФК (24.34 %).

Как было выяснено из эксперимента, наличие кристаллизационной воды в составе ФК мешает получению качественного хлорангидрида, который использовали для ацилирования ПГКМ, поэтому предварительно проводили ее перекристаллизацию из смеси бензола с петролевым эфиром. Под действием PCl_5 из ФК (соединение 5 на рис. 3) в сухом бензоле при перемешивании получали соответствующий хлорангидрид (6). Образовавшаяся в ходе синтеза хлорокись фосфора вместе с частью бензола отгоняли в токе азота под уменьшенным давлением, остаток, содержащий хлорангидрид ФК использовали без выделения в виде бензольного раствора. Реакцию ферроценоил хлорида (6) с ПГКМ проводили в сухом бензоле, в атмосфере азота в присутствии основного катализатора – триэтиламина (рис. 3):

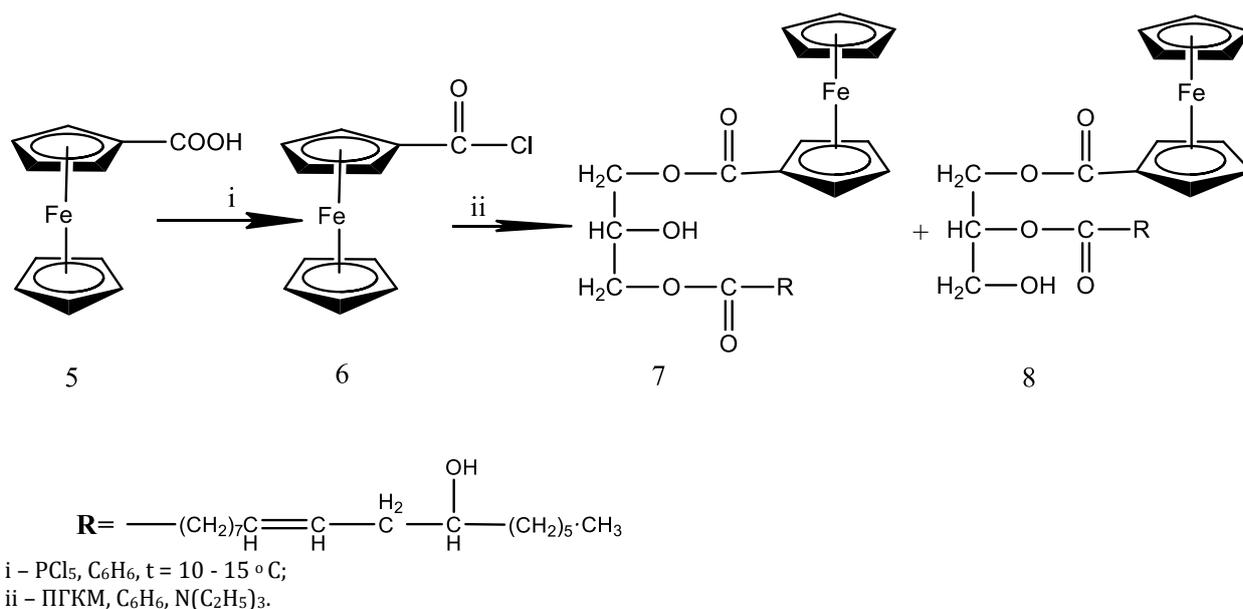


Fig. 3. Scheme of the ferrocenoylglycerol synthesis
Рис. 3. Схема синтеза ферроценоилглицерилрицинолеатов

Castor oil derivatives physicochemical properties

Table 1

Таблица 1

Физико-химические характеристики касторового масла и его производных

Вещество	Кислотное число, мг КОН/г		Гидроксильное число, мг КОН/г		Показатель преломления, (25 °С)		Содержание ОН- групп, %	Fe, общ, %
	Эксп.	Лит.	Эксп.	Лит. [30]	Эксп.	Лит.		
КМ	1.15–1.25	1.50 [19]	179.4	168.0	1.4760	1.4760 [30] 1.4780 [31]	9.46 – 10.49	-
ПГКМ	1.21–2.0	1.78 [30]	308.7	338.5	1.4731	1.4734 [30]	14.68 – 22.42	-
ФГР	2.22–7.41	-	291.8	-	1.4848	-	3.30 – 8.84	27-30

Полученная смесь ферроценоилглицерилрицинолеатов (ФГР), состоящая в основном из соединений 7, 8, представляет собой вязкое темно-красное масло. Характеристики исходных веществ и продуктов приведены в табл.1.

Параметры механического состояния СТРТ (относительное удлинение, прочность, модуль упругости) в значительной мере зависят от концентрации пластификатора, дефицит которого в топливных зарядах становится фактором, определяющим ресурс работоспособности заряда, особенно в условиях низких температур. Следует ожидать, что введение синтезированных пластификаторов в состав СТРТ из перхлората аммония в качестве окислителя, порошка алюминия в качестве металлического топлива, олигомерного дивинилнитрильного каучука СКН-10 – КТР ($M_w = 3000$) в качестве горюче-связующего, которое изготавливается в условиях известного технологического процесса смешивания и нагрева смеси массы [33],

позволит повысить эксплуатационные характеристики топливного заряда.

В качестве критерия эффективности пластификации наиболее широко используется депрессия температуры стеклования (ΔT) полимера при введении в него пластификатора. Причем эффективность пластифицирующего действия пропорциональна величине понижения температуры [34]. Способность ПГКМ и ФГР к пластификации СТРТ может быть оценена по величине понижения температуры стеклования (T_g) их смесей с каучуком СКН-10-КТР.

На рис. 4 приведены термограммы ДСК, на которых наблюдается фазовый переход второго рода, связанный с процессом стеклования не пластифицированного олигомерного дивинилнитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами СКН-10-КТР, а также его пластифицированных составов: каучук СКН-10-КТР+ ПГКМ (7 %); каучук СКН-10-КТР+ФГР (7 %).

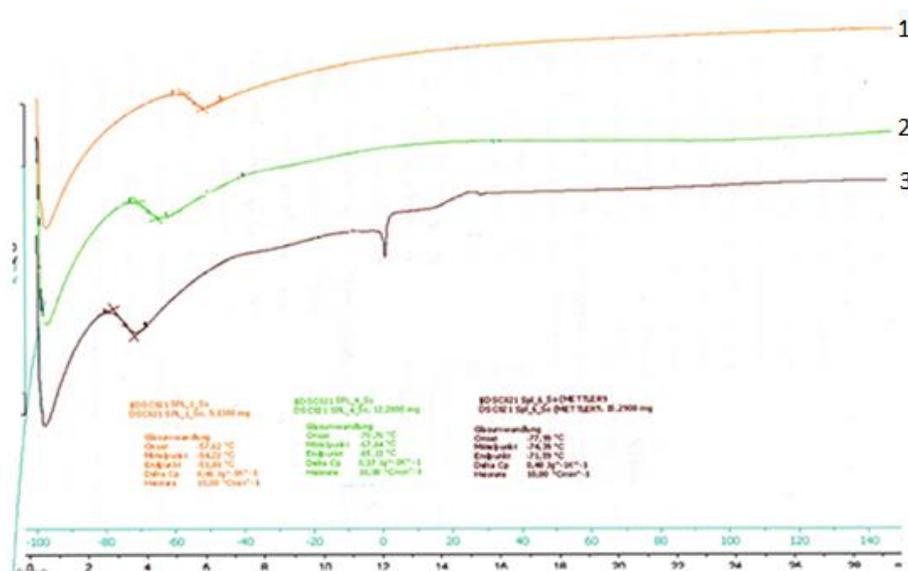


Fig. 4. DSC thermograms: 1. Rubber СКН-10КТР; 2. Rubber СКН-10КТР + ПГКМ (7 %); 3. Rubber СКН-10КТР + ФГР (7 %);

Рис. 4. Термограммы ДСК: 1. Каучук СКН-10КТР; 2. Каучук СКН-10КТР + ПГКМ (7 %); 3. Каучук СКН-10КТР+ ФГР (7 %)

Анализ полученных результатов, приведенных в табл. 2, показал, что введение ФГР на 20 °С снижает температуру стеклования и, таким образом, повышает морозостойкость каучука. Это свидетельствует об эффективном пластифицирующем

действии ферроценоил-глицерилрицинолеатов по отношению к дивинилнитрильному каучуку СКН-10-КТР. Нужно отметить, что введение ПГКМ также приводит к пластификации и повышению морозостойкости вышеуказанного каучука.

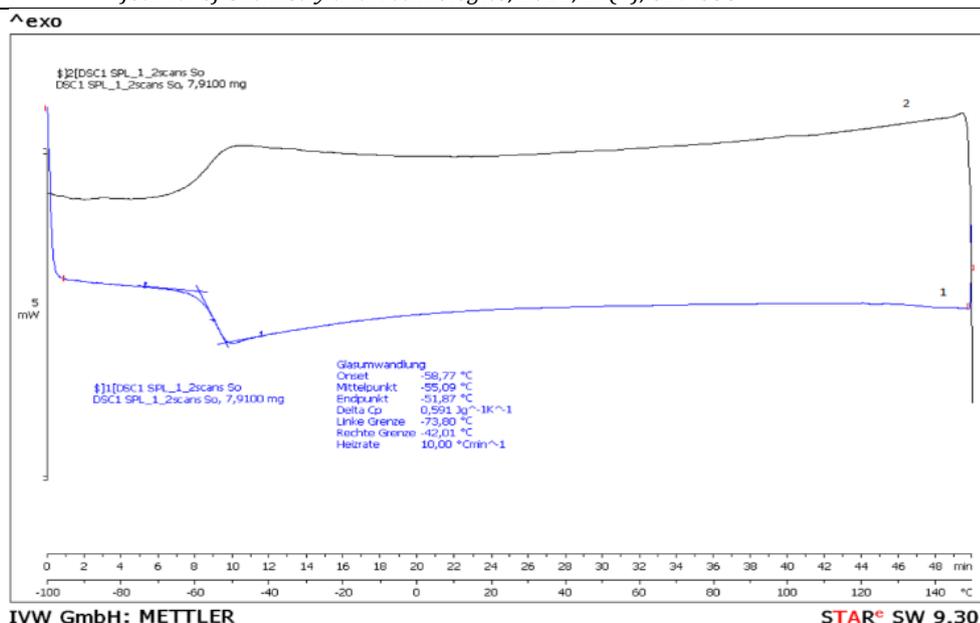


Fig. 5. DSC data for pure SKN-10KTP rubber: 1. Reheating; 2. Subsequent cooling.

Рис. 5. Данные ДСК для чистого каучука SKN-10KTP: 1. Повторный нагрев; 2. Последующее охлаждение

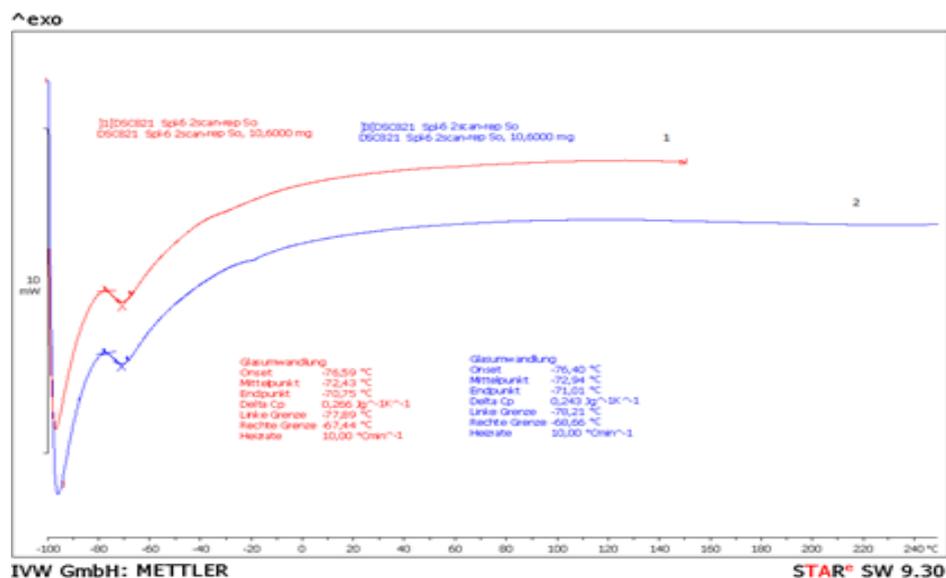


Fig. 6. DSC data for plasticized rubber SKN-10KTP + FGR (7%): 1. Primary heating; 2. Reheating.

Рис. 6. Данные ДСК для пластифицированного каучука SKN-10KTP+ФГР (7 %): 1. Первичный нагрев; 2. Повторный нагрев

Effect of plasticizers on glass transition temperature rubber SKN-10 KTR

Table 2

Влияние пластификаторов на температуру стеклования каучука SKN-10 KTR

Таблица 2

№ образца	Состав	Параметры фазового перехода второго рода (стеклование)			ΔC_p , Дж/г*град	ΔT , °C
		$T_g^{\circ C}$ начала	$T_g^{\circ C}$ окончания	$T_g^{\circ C}$ средняя		
1	Каучук SKN-10-KTP	-51.88	-57.62	-54.22	0.46	-
2	Каучук SKN-10-KTP+ ПГКМ (7%)	-68.55	-71.84	-70.78	0.26	16.56
3	Каучук SKN-10-KTP+ФГР (7%)	-71.59	-77.99	-74.39	0.48	20.17

Как видно из данных ДСК, для не модифицированного каучука SKN-10KTP повторный нагрев и последующее охлаждение практически не влияют на

интервал значений температуры стеклования (рис. 5). Аналогично ведет себя и каучук пластифицированный ФГР: повторное нагревание системы не вызывает изменений интервала Tg (рис. 6), что может быть свидетельством термодинамической стабильности данной композиции.

Выводы

Новый ферроценосодержащий пластификатор ФГР относится к сложным эфирам ферроценкарбоновой кислоты и продукта глицеролиза касторового масла, что позволяет использовать возобновляемые источники растительного сырья и синтетически доступное производное ферроцена. Способность к пластификации функциональных олигомерных каучуков дает возможность применять ФГР в составе твердого ракетного топлива, которое может эксплуатироваться при температурах ниже минус 70 °С. Ферроценильный фрагмент в составе пластификатора ФГР является регулятором скорости горения твердого ракетного топлива и приводит к увеличению скорости горения заряда, что доказано проведенными испытаниями и будет доложено в следующей публикации.

Referens

- [1] Maggi, F., Dossi, S., Paravan, C. (2019). Iron oxide as solide propellant catalyst: A detailed characterization. *Acta Astronaut.*, 158, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.07.037>.
- [2] M Usman, Li Wang, Haojie Yu, Wang Li, Fazal Haq, M. Haroon, Raja Summe, Ullah, Amin, Khan, Shah Fahad, Ahsan Nazir, Tarig Elshaarani (2018). Recent progress on ferrocene-based burning rate catalysts for propellant applications. *Organomet. Chem.*, 872, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.015>.
- [3] Feng Haitao, Liu Xiaojun, Zhang Chi, Wang Yanli, Ma Xiaoyan (2021) Research progress of new ferrocene-based burning rate catalysts for composite solid propellants. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 40, 2560–2573. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0884>.
- [4] Zain-ul-Abdin, Li Wang, Haojie Yu, Muhammad Saleem, Muhammad Akram, Hamad Khalid, Nasir M. Abbasi, Rizwan Ullah Khan (2017). Synthesis and catalytic performance of ferrocene-based compounds as burning rate catalysts. *Appl. Organomet. Chem.* 31(11), e3754. <https://doi.org/10.1002/aoc.3754>.
- [5] Nesterova, E. Yu., Smolnikova, T. Yu., Tymoshenko, K. I. (2019). *Ukraine Patent No. 122735*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [6] Koscina, O. S., Nesterova, O. Yu. (2019). Modern directions of scientific engineering of the burning rate modifiers for composite solid propellants. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 179–200. <https://doi.org/10.15421/081919>.
- [7] Payne, G. F. (1959). Technology of organic coatings. (Vol. 1. Oils, resins, varnishes, polymers)]. In E.F. Belenky (Ed.). L.: Chemical literature.
- [8] Duerksen, R.L., & Cohen J. (1974). US Patent No. 3793099A. USA. Aerojet Rocketdyne Inc.
- [9] Zhang, C. Q., Garrison, T.F., Madbouly, S.A., & Kessler, M.R. (2017). [Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites]. *Prog Polym Sci.* 71, 91–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>.
- [10] Yusuf, A. K., Mamza P. (2018) Effects of Internal Plasticization on the Physical and Mechanical Properties of Castor Oil - Based Polyurethane Foams. *International Journal of Scientific and Research Publications.* 8(10), 83–92. <http://dx.doi.org/10.29322/IJSRP.8.10.2018.p8213>.
- [11] Chena Jia-Hui, Dan-Dan Hu, Yi-Dong Li, Fanlong Meng, Jiang Zhu, Jian-Bing Zenga. (2018). Castor oil derived poly(urethane urea) networks with repressibility and enhanced mechanical properties. *Polymer*, 143, 79–86. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.013>.
- [12] Arévalo-Alquichire, S. Valero, M. (2017). Castor Oil Polyurethanes as Biomaterials. Chapter 7 in *Elastomers. Intech Open.*, 137–157. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68597>.
- [13] Tan, A. C. W., Polo-Cambrenell, B. J., Provaggi, E., Ardila-Suarez, C., Ramirez-Caballero, G. E., Baldovino-Medrano, V. G., Kalaskar, D. M. (2017). Design and development of low cost polyurethane biopolymer based on castor oil and glycerol for biomedical applications. *Biopolymer*, 109 (2), e23078. <https://doi.org/10.1002/bip.23078>.
- [14] Edza, Nekhavhambé, Hembé, E. Mukaya, Diakanua, B. Nkazi. (2019). Development of castor oil-based polymers: A review. *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*, 1 (4), e10030. <https://doi.org/10.1002/amp.2.10030>.
- [15] Boga, K., Kumar Gaddam, S., Rao Chepuri, R., Palanisamy, A. (2019). Development of biobased polyurethane-imides from maleinized cottonseed oil and castor oil. *Polymers for Advanced Tehnologies*, 30 (11), 2742–2749. <https://doi.org/10.1002/pat.4705>.
- [16] Parada Hernandez, N. L., Bonon, A. J., Bahú, J. O., Barbosa, M. I. R., Wolf Maciel, M. R., & Filho, R. M. (2017). Epoxy monomers obtained from castor oil using a toxicity-free catalytic system. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 426, 550–556. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.005>.
- [17] Sushanta, K. Sahoo, Vinay Khandelwal, Gaurav Manik. (2018). Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid. *Polymers for Advanced Tehnologies*, 29(7), 2080–2090. <https://doi.org/10.1002/pat.4316>.
- [18] Sudheer Kumar, Sukhila Krishnan (2021). Chapter 3 - Polymer Blends Based on Bioepoxy Polymers/Sudheer Kumar, Sukhila Krishnan.in Book «Bio-Based Epoxy Polymers, Blends and Composites: Synthesis, Properties, Characterization and Applications». WILEY - VCH GmbH. 117–141. <https://doi.org/10.1002/9783527823604.ch3>
- [19] Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification. (1995). [Medical castor oil]. (GOST-18102-95). Minsk, Russian Federation: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [20] Hartman, L., Lago, R., C. A., Azeredo Laerte C., Azeredo Maria, A. A. (1987). Determination of Hydroxyl Value in Fats and Oils Using an Acid Catalyst. *The Analyst.* 112(2), 145–147.

- <http://doi.org/10.1039/an9871200145>.
- [21] Biswal, S., Satapathy, J. R., Achary, P. G. R., Pal, N. C. (2012). The Synthesis and FTIR, Kinetics and TG/DTG/DTA Study of Inter Penetrating Polymer Networks (IPNs) Derived from Polyurethanes of Glycerol Modified Castor Oil and Cardanol Based Dyes. *J Polym Environ.* 20(3), 788–793. <http://doi.org/10.1007/s10924-012-0474-x>.
- [22] Arimoto, F.S., Haven, A.C. (1955) Derivatives of Dicyclopentadienyl iron. *J. Am. Chem. Soc.* 77(23), 6295–6297. <https://doi.org/10.1021/ja01628a068>.
- [23] Choudhury, R. Basu Roy (1960). The preparation and purification of monoglycerides I. Glycerolysis of oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society.* 37(10), 483–486. <https://doi.org/10.1007/BF02630510>.
- [24] Siggia, S., Hannah, J.G. (1983). [*Quantitative organic analysis by functional groups*]. Moskow: Chemistry. 42–44.
- [25] Ito, T., Sugahara, N. Kindaichi, Y., & Takami Y. (1976). Nippon Kagaku Kaishi. *J. Chem. Soc. Jpn.* 353 (in Japanese).
- [26] Mandelbaus, A., Cais, M. (1964). Fragmentation of Some Substituted Ferrocenes under Electron Impact. *Tetrahedron Letters.* 51. 3847–3852. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)93304-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)93304-0).
- [27] Data from NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. (2021). *U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America.* <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1271427&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>.
- [28] Sigeru, Oae. (1975). [*Chemistry of organic sulfur compounds*]. In E.N. Prilezhaeva (Ed.). Moskow: Chemistry.
- [29] Ruoli Sun, Li Wang, Haojie Yu, Zain-ul-Abdin, Yongsheng Chen, Hamad Khalid, Nasir Abbasi, Muhammad Akram (2014). Synthesis of Ferrocene-Based Hyperbranched Polyether and Its Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *J Inorg Organomet Polym.* 24.1063-1069. <http://doi.org/10.1007/s10904-014-0084-2>.
- [30] Mukherjea, R.N., Saha, K.K., Sanyal, S.K. (1978). Plasticizing Effect of Acetylated Castor Oil on Castor Oil-Based, Moisture-Cured Polyurethane Film. *Journal of The American Oil Chemists' Society.* 55(9), 653–656. <https://doi.org/10.1007/BF02682453/>
- [31] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S. K. (2015) Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. *Prog. Org. Coat.*: 80, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017>.
- [32] Tsiganok, L. P., Vishnikin, A. B., Bubel, T.O. Vashkevich, O.Y. (2014). [*Analytical chemistry. Chemical methods of analysis*]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Oles Honchar DNU (in Ukrainian).
- [33] Lysien K., Stolarczyk A., Jarosz T. (2021). Solid Propellant Formulations: A Review of Recent Progress and Utilized Components. *Materials*, 14(21), 6657. <https://doi.org/10.3390/ma14216657>.
- [34] Barshteyn R. S., Kirilovich V. I., Nosovskiy Yu. E. (1982). [*Plasticizers for polymers*]. Moscow, USSR: Chemistry (in Russian).