

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ И АЛКИЛФЕНОЛОВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Осуществлена оценка влияния модифицированных оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов как активаторов серной вулканизации на комплекс технологических и физико-механических свойств эластомерных композиций модельного и промышленного типов на основе карбоцеллюзных диеновых каучуков. Изученные поверхностно-активные вещества рекомендованы вместо традиционного органического активатора-стеариновой кислоты.

Для интенсификации процессов производства, модификации эластомерных композиций и улучшения качества готовых изделий перспективным является применение поверхностно-активных веществ [1]. Из поверхностно-активных веществ (ПАВ), широко используемых в промышленности переработки резин в качестве органических активаторов серной вулканизации основным является импортируемая стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Учитывая положительное влияние ПАВ на изготовление и переработку резиновых смесей, процесс серной вулканизации, параметры вулканизационной сетки [2], с целью расширения сырьевой базы для получения органических активаторов представляло интерес изучить новые типы ПАВ — модифицированные спирты и алкилфенолы, в составах эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Ранее [3,4] проведенными исследованиями оксиэтилированных соединений в резиновых смесях показана высокая их эффективность по сравнению со стеариновой кислотой.

Важным преимуществом оксиэтилированных неионогенных ПАВ является возможность получать продукты с заранее заданными свойствами, регулируя соотношение гидрофобного радикала и количества оксиэтильных групп. Однако, в конце оксиэтильной цепи остаются реакционноспособные

гидроксильные группы, что позволяет модифицировать эти соединения с целью придания им новых свойств. Нами предложены схемы модификации оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов при помощи фталевого ангидрида, метансульфохлорида с триэтаноломином, азотной кислоты [5]. Разработаны и оптимизированы условия синтеза неионогенных анионоактивных ПАВ на основе оксиэтилированных спиртов фракции C_{12} - C_{14} и оксиэтилированных алкилфенолов $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$: реакции проводились без растворителей при температуре 60–120°C в условиях кислотного катализа в течение 8–10 ч. Синтезированные воскообразные ПАВ (табл. 1) обладали высокой гидролитической устойчивостью, меньшей (чем исходные ПАВ) критической концентрацией мицеллообразования, термической стабильностью в пределах температур приготовления, переработки и вулканизации резиновых смесей (например, табл. 2).

Оценка влияния модифицированных оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов как активаторов серной вулканизации на комплекс технологических и физико-химических свойств эластомерных композиций осуществлена в резиновых смесях и вулканизатах модельного и промышленного типов на основе карбоцеллюзных каучуков. Например, составы модельных ненаполненных смесей на основе синтетического цис-1,4-поли изопрена [3]

Таблица 1

Модифицированные оксиэтилированные спирты и алкилфенолы

Исходное соединение	Модифицирующий агент	Условные обозначения соединений	Формула
Синтанол АЛМ-10	Фталевый ангидрид	АЛМ-10-ФА	$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
	Метансульфохлорид с триэтаноломином	АЛМ-10-ЧАС	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ON}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3\text{SO}_3^-$
	HNO_3	АЛМ-10-АК	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_2\text{COOH}$
Неонол АФ-9-12	Фталевый ангидрид	АФ-9-12-ФА	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
	HNO_3	АФ-9-12-АК	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{CH}_2\text{COOH}$

включали (мас.ч.): каучук СКИ-3 (100,0), сера (1,0), сульфенамид Ц (1,1), оксид цинка (5,0), стеариновая кислота или опытные ПАВ (2,0). Изготовление и испытание опытных резиновых смесей и их вулканизаторов проводили согласно действующим стандартам и методикам [6,7].

Таблица 2

Результаты термогравиметрии модифицированных оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов

Шифр соединения	Температура потери массы, °С		
	2%	5%	10%
АЛМ-10-ЧАС	115	190	250
АФ-9-12-ФА	169	232	272
АФ-9-12-АК	172	205	281

Установлено, что замена стеариновой кислоты на опытные соединения не сопровождается ухудшением стойкости модельных резиновых смесей к подвулканизации по Муни при 120°С (>45 мин). Однако, резиновые смеси с модифицированными оксиэтилированными спиртами и алкилфенолами обладали в 1,5–2,1 раза более высокими значениями вязкости по Муни относительно резиновой смеси со стеариновой кислотой (табл. 3). Такая закономерность влияния ПАВ на жёсткость резиновых смесей из СКИ-3 сохраняется и при температурах вулканизации. Что подтверждается, например, результатами определения минимального крутящего момента M_L резиновых смесей по данным реометрии при 160°С (табл. 3).

Оценка кинетики вулканизации эластомерных композиций на реометре фирмы «Monsanto» при 160°С (табл. 3) и 180°С в целом свидетельствовала о более высокой реакционной активации серных вулканизирующих систем с синтезированными ПАВ (чем со стеариновой кислотой) как на стадии индукционного периода вулканизации, так и на стадии активного образования вулканизационных сшивков.

Модифицированные оксиэтилированные спирты по активирующему действию на процесс серной вулканизации превосходили модифицированные алкилфенолы. На это указывают значения параметров время начала вулканизации t_s , время дос-

тижения оптимума вулканизации t_{C90} , скорость вулканизации R_V (табл. 3).

По влиянию на кинетические параметры серной вулканизации СКИ-3 оксиэтилированные спирты, модифицированные азотной кислотой, АЛМ-10-АК превосходят оксиэтилированные спирты, модифицированные фталевым ангидридом, АЛМ-10-ФА. Максимальными же значениями кинетических параметров характеризовались эластомерные композиции с оксиэтилированными спиртами, модифицированными метансульфохлоридом с триэтаноламином АЛМ-10-ЧАС, превосходящие контрольные со стеариновой кислотой, например, по показателю оптимальное время вулканизации почти в 2 раза (табл. 3). Алкилфенолы, модифицированные азотной кислотой, АФ-9-12-АК как активаторы по комплексу параметров вулканизации СКИ-3 превосходят алкилфенолы, модифицированные фталевым ангидридом, АФ-9-12-ФА и близки к действию стеариновой кислоты.

Процесс серной вулканизации СКИ-3 в присутствии традиционного активатора стеариновой кислоты характеризуется узким плато вулканизации и заметной реверсии при 160°С и ещё более выраженной при 180°С. Опытные ПАВ позволяют повысить стойкость резиновых смесей к реверсии и расширить плато вулканизации. Так, при 180°С продолжительность плато вулканизации (разница между временем реверсии за плато вулканизации t_{r90} и временем достижения оптимума вулканизации на стадии образования вулканизационных сшивков t_{C90}) в присутствии стеариновой кислоты составляет 2,9 мин, в присутствии АЛМ-10-ЧАС 8,8 мин, в присутствии АЛМ-10-АК 5,0 мин.

По данным определения условного напряжения при 300% удлинения при нормальных условиях испытаний (показатель, коррелирующий со степенью сшивания) опытные резины превосходили контрольную (табл. 4). Что не противоречит зависимости влияния синтезированных ПАВ на уровень показателя максимальный крутящий момент M_{HR} опытных резин по данным реометрии (табл. 3).

По комплексу физико-механических свойств в оптимуме вулканизации ненаполненные резины,

Таблица 3

Свойства ненаполненных резиновых смесей из СКИ-3 с различными органическими активаторами серной вулканизации

Тип органического активатора	Вязкость по Муни при 100°С, усл.ед. Муни	Показатели				
		Результаты реометрии при 160°С				
		M_L , дН·м	M_{HR} , дН·м	t_s , мин	t_{C90} , мин	R_V , мин ⁻¹
Стеариновая кислота	16	4,0	31,1	10,8	14,5	26,7
АЛМ-10-ФА	25	6,0	31,0	8,5	12,1	28,2
АЛМ-10-ЧАС	34	8,8	30,5	5,3	7,6	43,5
АЛМ-10-АК	33	8,4	33,8	7,5	10,6	32,8
АФ-9-12-ФА	28	7,3	32,0	7,9	12,5	21,5
АФ-9-12-АК	24	6,7	32,0	11,0	14,8	26,3

Физико-механические свойства ненаполненных вулканизатов из СКИ-3 с различными органическими активаторами (оптимум вулканизации при 160°C)

Наименование показателей	Тип органического активатора					
	Стеариновая кислота	АЛМ-10-ФА	АЛМ-10-ЧАС	АЛМ-10-АК	АФ-9-12-ФА	АФ-9-12-АК
Условное напряжение при 300% удлинения, МПа:						
н.у.	8,0	9,1	12,2	11,6	8,8	12,9
после старения в воздухе 100°C×24 ч	0,9	0,6	0,8	0,9	0,6	0,7
Условная прочность при растяжении, МПа:						
н.у.	17,1	21,6	20,6	15,8	17,9	18,3
100°C	3,0	3,1	4,0	2,3	4,3	3,7
после старения в воздухе 100°C×24 ч (изменение, %)	14,7	16,8	17,5	15,8	-12,7	-17,5
Относительное удлинение, %:						
н.у.	995	1015	1010	1015	1010	1050
после старения в воздухе 100°C×24 ч (изменение, %)	-18,0	-18,1	-11,4	-19,5	-22,8	-15,0
Сопротивление раздиру, кН/м:						
н.у.	36	41	38	39	40	37
после старения в воздухе 100°C×24 ч	30	29	31	26	27	28
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	29	30	32	32	30	32
Эластичность по отскоку, %	55	54	58	61	54	52

включающие в качестве органических активаторов синтезированные соединения, как правило, превосходили контрольные резины со стеариновой кислотой. Максимальными значениями показателей физико-механических свойств обладали резины с оксиэтилированными спиртами, модифицированные фталевым ангидридом, АЛМ-10-ФА или метансульфохлоридом с триэтаноломином, АЛМ-10-ЧАС (табл. 4). Использование в качестве органических активаторов модифицированных алкилфенолов АФ-9-12-ФА и АФ-9-12-АК приводит к ухудшению резин сопротивлению тепловому воздушному старению.

В силу своей природы ПАВ способны взаимодействовать с частицами дисперсной фазы. Подобное взаимодействие может привести к изменению влияния ПАВ на свойства резиновых смесей и резин [3]. Поэтому нами также были проведены исследования в наполненных рецептурах промышленного типа:

I — на основе комбинации СКИ-3 и СКД; наполнение 45 мас.ч. техуглерода П-234 и 30 мас.ч. техуглерода П-803; обычная серная вулканизирующая группа;

II — на основе комбинации БНКС-18АМ и наирита ДП; наполнение — 80 мас.ч. техуглерода П-803; смешанная металлоксидно-серная вулканизирующая система. В качестве органического активатора взяты стеариновая кислота (серийная композиция) или наиболее близкое за действием

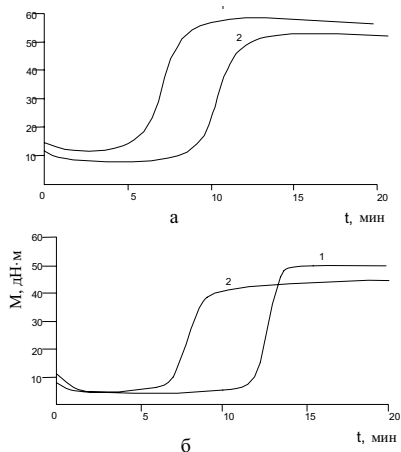
из опытных ПАВ на свойства модельных ненаполненных резиновых смесей и резин соединение АФ-9-12-АК.

Установлено, что влияние модифицированного алкилфенола на технологические свойства резиновых смесей зависит от рецептурных факторов. В присутствии активных типов техуглерода в эластомерной композиции I, вероятно, вследствие взаимодействия соединения АФ-9-12-АК с наполнителем, уменьшается минимальный крутящий момент, происходит увеличение продолжительности индукционного периода процесса серной вулканизации относительно композиций со стеариновой кислотой (рисунок а). В присутствии неактивного типа техуглерода в композиции II замена стеариновой кислоты на соединение АФ-9-12-АК приводит к активации процесса вулканизации — уменьшению времени начала вулканизации и времени достижения оптимума вулканизации (рисунок б).

Опытные и контрольные вулканизаты обладали уровнем физико-механических и других показателей в пределах требований нормативно-технической документации.

Таким образом, установлено, что исследованные в работе модифицированные оксиэтилированные спирты и алкилфенолы являются активаторами серной вулканизации эластомерных композиций модельного и промышленного типов на основе карбоценовых диеновых каучуков. Активность опытных ПАВ в процессе вулканизации зависит

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ



Кинетические кривые вулканизации при 160°C наполненных резиновых смесей типа I с активным техническим углеродом (а) и типа II с неактивным техуглеродом (б) со стеариновой кислотой (1) и соединением АФ-9-12-АК (2)

от типа модифицирующего агента при его синтезе и дисперсности технического углерода резиновых смесей. Как активаторы производные оксиэтилированных спиртов превосходят по эффективности производные алкилфенолов. Из изученных соединений максимальным положительным влиянием на кинетические параметры серной вулканизации полидиенов, формирование свойств резин обладает оксиэтилированный спирт, модифицированный метансульфохлоридом с триэтаноломином. Более эффективно применение синтезированных ПАВ в наполненных резиновых смесях и вулканизатах с неактивными типами техуглерода.

Учитывая лёгкость промышленного синтеза изученных в работе модифицированных оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов, дешевизну и доступность сырья, полученные ПАВ могут быть рекомендованы для промышленного опробования в качестве органических активаторов серной вулканизации резиновых смесей вместо стеариновой кислоты.

1. *Инсарова Г.В.* Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. — М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1980. — 49 с.

2. *Гришин Б.С., Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И.* Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. — М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1997. — 56 с.

3. *Писаренко Т.И., Гришин Б.С.* ПАВ и серная вулканизация полиизопрена // Каучук и резина. — 1990. — № 12. — С.6-11.

4. *Свойства* эластомерных композиций с добавками оксиэтилированных спиртов / О.В. Охтина, В.И. Овчаров, А.Д. Хасхачих, К.С. Бурмистров // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2002. — № 6. — С.95-99.

5. *Синтез* и применение модифицированных оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов в эластомерных композициях / Бурмистров К.С., Овчаров В.И., Ломинога Е.А., Ковзольвич А.П., Алемасова Л.А. // *Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: Восьмая Украинская с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков.* — Днепропетровск. — 2010. — С.58-59.

6. *Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. — Казань: КГТУ, 2002. — 604 с.

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

Поступила в редакцию 18.01.2012