

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, В КАЧЕСТВЕ ИНГРЕДИЕНТОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Вивчено вплив модифікуючих систем, які містять речовини, що утворюються при виробництві рослинних олій і є відходами виробництва. Наведено результати випробувань цих продуктів на властивості модельних та протекторних гум. Розглянуто можливість заміни стеарину на досліджувані компоненти.

RESEARCH OF COMPOS, CONTAINING THE OFFCUTS APPEARING AT PROCESSING OF DIGISTER AS THE INGREDIENTS OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

Influencing of the modifying systems, which contain the matters which appear at production of vegetable butters and are the offcuts of production, is studied. The results of tests of these products are resulted on property of models and protectors rubbers. Possibility of replacement of stearin is considered on the explored components.

На современном этапе развития резиновой промышленности для улучшения качества резин экономически оправданным является повышение качественных характеристик каучуков за счет применения активных химических добавок, как на стадии синтеза, так и на стадии изготовления и переработки резиновых смесей. Решение задачи получения резиновых материалов с заданным комплексом свойств путем модификации выпускаемых промышленностью каучуков оказывается более экономичным, а иногда и единственно возможным техническим решением проблемы. Доказано [1], что оптимальные типы модифицирующих систем существенно влияют на состояние эластомерных матриц, согласно принципам структурно-химической модификации.

На сегодняшний день при производстве резин используются дорогостоящие и высокотоксичные вещества, поэтому особый интерес представляет изыскание таких модификаторов, которые были бы относительно недорогими, нетоксичными, легкодоступными, и обладали бы полифункциональными свойствами. Влияние добавок различного строения на свойства резин неодинаково, поэтому необходимо выбирать наиболее эффективные добавки с учетом конкретных условий эксплуатации резины. В настоящее время в резиновой промышленности, в основном за рубежом, широко используются продукты растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения. Эти продукты – надежный, возобновляемый в больших количествах, недорогой, нетоксичный источник сырья. Отечественная резиновая промышленность испытывает некоторый дефицит в таких модификаторах, и целью настоящих исследований являлся изучение возможности применения в резиновых смесях добавок, обладающих необходимыми свойствами, с использованием отечественного сырья. В качестве таких компонентов наиболее целесообразным оказалось применение натуральных продуктов природного происхождения, как наиболее дешевых и экологически безопасных. Несмотря на большое количество работ, посвященных этому вопросу, влияние технологических добавок на вулканизацию и свойства резин недостаточно выяснено.

Ранее проводились работы [2-5] по изучению влияния глицидиловых и фосфорилированных эфиров жирных кислот на резиновые смеси. Известно их применение в пищевой промышленности [6], что говорит об их нетоксичности. В данной работе представлены результаты исследований поведения в резинах добавок, представляющих собой отходы, образующиеся при производстве растительных масел в качестве ингредиентов резиновых смесей с целью удовлетворения возрастающей потребности резиновой промышленности. И это представляет весьма актуальной задачей.

Объектом исследования выбран продукт МЖК, представляющий собой один из основных видов сопутствующих веществ при производстве растительных масел, в данном случае – подсолнечного, содержащий смесь жиров, жирных кислот, углеводов. Выпускная форма продукта МЖК – воскоподобная масса серого цвета с $T_{пл} = 25 \div 30$ °С. Это усложняет его дозирование. Кроме того, продукт МЖК является не совсем стабильным при хранении. Поэтому, с целью улучшения его выпускной формы и повышения стабильности созданы композиции путем перемешивания при повышенных температурах продукта МЖК со следующими веществами

(соотношения компонентов выбирали исходя из ранее проведенных исследований и активности веществ):

- Пластол В, представляющий собой глицидиловые эфиры жирных кислот с активными функциональными амино- и гидроксильными группами (композиты ФЖ-11, ФЖ-12).
- Каптакс (композит ЖК, соотношение 6:1).
- Тиурам (композит ЖТ, соотношение 6:1)

Данные композиты вводили в состав модельных резиновых смесей на основе бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-16 взамен стеарина. Отрицательным свойством стеариновой кислоты является ее незначительная растворимость в каучуке, в результате чего она выцветает из резиновых смесей, снижая клейкость. Это следует учитывать, особенно при изготовлении изделий, сборка которых осуществляется до вулканизации [7].

Результаты испытаний модельных резин, содержащих композиты на основе МЖК, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства модельных резин, содержащих добавки на основе МЖК (по 2,0 мас.ч.)

Наименование показателей	Шифр композиции				
	Без добавок	ФЖ-11	ФЖ-12	ЖК	ЖТ
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, при 25 °С	2,1	2,1	2,0	2,5	2,5
Условная прочность при растяжении, МПа:					
при 25 °С	13,4	18,9	16,4	20,4	17,6
после старения 100 °С×24 ч	5,1	5,9	7,3	8,4	6,9
после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	6,0	9,2	11,9	6,4	12,2
Относительное удлинение, %:					
при 25 °С	810	715	735	700	700
после старения 100 °С×24 ч	570	565	590	485	475
после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	670	745	830	565	690
Изменение характерного показателя после старения 100 °С×24 ч:					
условной прочности при растяжении	-62	-69	-56	-59	-61
относительного удлинения	-30	-21	-20	-31	-32
Коэффициенты усталостной выносливости после многократных деформаций (25 тыс. циклов):					
по условной прочности при растяжении	0,45	0,49	0,73	0,26	0,69
по относительному удлинению	0,84	1,04	1,12	0,81	0,99

Анализируя результаты физико-механических испытаний видно, что резины, которые содержат добавки на основе продукта МЖК, имеют условное напряжение при 300 % удлинении близкое по своему значению к контрольной смеси без добавок. Условная прочность при растяжении при 25 °С тоже близка по показателям к контрольной смеси. Относительное удлинение испытываемых резин при 25 °С несколько снизилось по сравнению с контрольной резиной.

После старения при 100 °С×24 ч условная прочность при растяжении всех резин с добавками, кроме смеси, которая содержала каптакс, повысилась по сравнению с контрольной резиной. Такая же зависимость наблюдается и после многократных деформаций резиновых образцов (25 тыс. циклов). Относительное удлинение после старения (100 °С×24 ч) всех исследуемых резин, кроме резины ФЖ-12 снизилось, но этот показатель увеличился после многократных деформаций (25 тыс. циклов) всех исследуемых резин в сравнении с контрольной, кроме резины, содержащей каптакс.

Таким образом, использование этих добавок в модельных резинах является эффективным.

Также были рассмотрены композиты, которые дополнительно содержали серосодержащую фенолформальдегидную смолу Октофор 10S. Полученные композиты имели соответствующие названия: ЖS, ФЖS, ЖКS, ЖТС.

В табл. 2 приведены свойства модельных резин, содержащих добавки на основе МЖК с ФФС.

Анализируя результаты, приведенные в таблице видно, что физико-механические показатели всех испытываемых резин, кроме композиции, содержащей с своем составе тиурам, при 25 °С снизились, сравнительно с контрольной резиной. После старения (100 °С×24 ч) условная прочность при растяжении и относительное удлинение в резинах ЖS-3, ФЖS, ЖКS, ЖТС превы-

силы показатели контрольной смеси. Условная прочность при растяжении после многократных деформаций (25 тыс. циклов) в резинах ЖС-1, ЖС-2, ЖТС так же превысила контрольный показатель. Относительное удлинение после многократных деформаций у всех исследуемых резин повысилось по отношению к контрольной резине.

Таблица 2 – Свойства модельных резин, содержащих добавки на основе продуктов МЖК и ФФС (по 3 мас.ч.)

Наименование показателей	Шифр композиции						
	Без добавок	ЖС-1	ЖС-2	ЖС-3	ФЖС	ЖКС	ЖТС
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, при 25 °С	2,1	1,7	2,0	1,7	1,4	1,8	2,0
Условная прочность при растяжении, МПа:							
при 25 °С	13,4	10,8	10,9	8,8	10,6	12,9	13,4
после старения 100 °С×24 ч	5,1	3,4	3,2	6,2	5,7	6,2	7,4
после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	6,0	7,8	7,0	5,6	4,0	4,8	8,1
Относительное удлинение, %:							
при 25 °С	810	670	685	650	730	685	665
после старения 100 °С×24 ч	570	495	450	580	590	615	620
после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	670	790	770	685	680	750	725
Изменение характерного показателя после старения 100 °С×24 ч:							
условной прочности при растяжении	-62	-69	-71	-30	-46	-52	-45
относительного удлинения	-30	-26	-34	-11	-19	-10	-7
Коэффициенты усталостной выносливости после многократных деформаций (25 тыс. циклов):							
по условной прочности при растяжении	0,45	0,72	0,64	0,64	0,38	0,37	0,60
по относительному удлинению	0,84	1,18	1,12	1,05	0,93	1,09	1,09

Таким образом, использование этого класса добавок возможно с учетом содержания в резинах стеарина. Кроме того, что добавки повышают стойкость резин после старения, они имеют хорошую выпуклую форму.

На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные добавки, действие которых изучено в составе резиновых смесей, предназначенных для изготовления протекторов грузовых шин.

МЖК вводили в маточную резиновую смесь в количестве 1 мас. ч., 2 мас. ч. и 5 мас. ч. Было установлено, что наилучшим комплексом свойств обладали резины, содержащие 1 и 2 мас. ч. продукта МЖК, но необходимы дополнительные исследования влияния МЖК на свойства протекторных резин при корректировке содержания компонентов вулканизирующей группы (активаторов и ускорителей).

В табл. 3 приведены свойства протекторных резиновых смесей, которые содержат композитные добавки на основе смолы Октофор 10S с использованием продукта МЖК.

Как видно из приведенных данных, ЖС-2 – оптимальная композиция, т.е. лучшим соотношением продукта МЖК к смоле Октофор 10S является 2:5. При введении ЖС-2 в смесь повышается прочность, сопротивление старению, и стойкость резины к многократным деформациям. Резины ФЖС и ЖКС тоже имеют хорошие показатели, а у композиции ЖТС резко повысился модуль (с 8,1 до 13,4 МПа) и снизилось относительное удлинение, что может быть следствием перевулканизации образцов. Поэтому необходимо корректировать рецептуру, т.е. необходимо уменьшать содержание вулканизирующей группы.

Результаты исследований показывают, что эффективность действия данных модифицирующих систем зависит от состава изготовленных композитов. Это говорит о том, что значительную роль в процессах модификации играют процессы фазового расслоения, структурообразования, а также термодинамические параметры взаимодействия между эластомерами и модификаторами. У резин, содержащих исследуемые добавки, можно отметить тенденцию к понижению условных напряжений при заданном удлинении и условной прочности при растяжении, но более высокую температуростойкость и теплостойкость.

Оценка свойств вулканизатов, содержащих композиты на основе МЖК, проводилась в сравнении с резинами, содержащими стеариновую кислоту, т.е. широко используемый в отечественной промышленности в течение ряда лет вторичный активатор.

Таблица 3 – Свойства протекторных резин, содержащих добавки на основе МЖК

Наименование показателей	Шифр композиции						
	Без добавок	ЖС-1	ЖС-2	ЖС-3	ФЖС	ЖКС	ЖТС
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, при 25°С	8,1	9,1	10,5	9,6	9,5	11,0	11,3 4
Условная прочность при растяжении, МПа:							
при 25°С	17,2	16,8	18,2	14,4	17,0	17,2	16,7
после старения 100°С×24 ч	13,5	16,1	15,8	14,6	15,1	15,3	11,9
после многократных деформаций (25 тыс. циклов), 25 °С×24 ч	17,4	19,0	20,3	14,5	19,6	19,6	15,7
после многократных деформаций (25 тыс. циклов), 100 °С×24 ч	16,7	16,0	16,5	11,7	16,4	18,0	14,7
Относительное удлинение, %:							
при 25 °С	515	485	515	410	480	460	380
после старения 100 °С×24 ч	360	385	410	370	390	360	230
после многократных деформаций (25 тыс. циклов), 25 °С×24 ч	525	425	510	465	540	480	400
после многократных деформаций (25 тыс. циклов), 100 °С×24 ч	440	405	460	420	430	460	350
Изменение характерного показателя после старения 100 °С×24 ч:							
условной прочности при растяжении	-22	-4	-13	1	-11	-11	-29
относительного удлинения	-30	-21	-20	-10	-19	-22	-39
условной прочности при растяжении после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	-4	-16	-19	-19	-16	-17	-6
относительного удлинения после многократных деформаций (25 тыс. циклов)	-16	-5	-10	-10	-20	-22	-13
Коэффициенты усталостной выносливости после многократных деформаций (25 тыс. циклов):							
по условной прочности при растяжении	1,01	1,13	1,12	1,01	1,15	1,14	0,94
по относительному удлинению	1,02	0,84	0,99	1,13	1,13	1,04	1,08

Было установлено, что исследуемые добавки наряду с активирующим действием проявили стабилизирующий, модифицирующий и пластифицирующий эффекты, то есть являются полифункциональными.

Таким образом, рассмотренные модифицирующие добавки, являясь относительно недорогими, легкодоступными и экологически безопасными, и вместе с тем, проявляющие полифункциональность действия, вполне могут заслуживать дальнейшего их изучения для применения в резиновой промышленности.

К недостаткам данных компонентов следует отнести снижение времени до начала вулканизации, что может вызвать определенные осложнения при переработке резиновых смесей на различных переделах производства. Однако, на наш взгляд, этот недостаток может быть устранен корректировкой вулканизирующей группы.

Для получения более полного представления о поведении исследуемых модификаторов в эластомерных композициях необходимо проведение расширенных исследований в данном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керча, Ю.Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров [Текст] / Ю.Ю. Керча, З.В. Онищенко, В.С. Кутянина, Л.А. Шелковникова. – Киев: Наук. думка, 1989. – 232 с.
2. Красильникова К.Ф. Технологические аспекты получения пластификаторов на основе отходов производства растительных масел [Текст] / К.Ф. Красильникова, М.О. Козлов, Б.И. Но, Н.М. Сизова // Тезисы докладов V Российской научно-практич. конф. резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее". – Москва, 1998. – С. 253-254.
3. Казакова, Г.Н. Разработка активирующих добавок для эластомерных композиций [Текст] / Г.Н. Казакова, Т.В. Пицык, А.П. Юшкевич, Ю.Н. Ващенко // УГХТУ. – Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 4. – С. 51-55.
4. Ващенко, Ю.Н. О возможности применения композитов на основе отходов производства растительных масел в резинах [Текст] / Ю.Н. Ващенко, И.А. Сирченко, Т.В. Ващенко, Г.Н. Казакова, Т.В. Данилейко // УГХТУ. – Вопросы химии и хим. технологии, 2004. – № 5. – С. 80-82.
5. Бурьян, И.В. Ингредиенты стабилизирующего действия с использованием фосфатидного концентрата для

Исследование композитов, содержащих отходы, образующиеся при переработке растительного сырья, в качестве ингредиентов эластомерных композиций

- эластомерных композиций на основе карбоцепных каучуков [Текст] / И.В. Бурьян, Ю.Н. Ващенко, Ю.И. Захаров // УГХТУ. – Вопросы химии и хим. технологии, 2009. – № 5. – С. 8-82.
6. Г. Садовничий К вопросу о фосфатидном концентрате [Электронный ресурс] // Журнал «Олійно-жировий комплекс». – 2003. – № 4. – 08.04.2003. – Режим доступа: <http://www.apk-inform.com/showart.php?id=9778>. – Дата доступа: 08.06.2010. – Название с экрана.
 7. Афанасьев, С.В. Влияние стеариновой кислоты на свойства полиизопренов [Текст] / С.В. Афанасьев, Ф.А. Назарова, С.А. Лебедева, Б.С. Гришин // Каучук и резина. – 1993. – № 1. – С. 19-21.