

ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Голуб Л. С.

ВСТУП

Зростання обсягів світового виробництва і споживання полімерних та еластомерних матеріалів обумовлює постійне збільшення та накопичення відходів, що утворюються як в процесі виробництва, так і в процесі їх перероблення. Накопичення великого обсягу цих відпрацьованих виробів створює значну проблему як в екологічному, так і виробничому аспектах. Невідновлюваність природної нафтової сировини приводить до необхідності вирішення проблеми використання вторинних ресурсів з їх максимальною ефективністю. Конструкційні матеріали на основі еластомерів широко застосовуються в техніці, при цьому до 80% питомої ваги гумових відходів складають відпрацьовані автомобільні шини. Проблема використання зношених шин має також істотне економічне значення, оскільки потреби господарства в природних ресурсах безупинно ростуть, а їхня вартість постійно підвищується. Перероблення відпрацьованих гумових виробів, з подальшим використанням продуктів перероблення в рецептурах готових еластомерних виробів дозволить значно знизити вартість виготовляємої продукції. Крім того, зменшення кількості накопичених відпрацьованих гумових виробів значно покращить екологічну ситуацію в країні¹.

Широке практичне використання в промисловості композиційних матеріалів на основі полімерів та еластомерів є ознакою сучасного розвитку науки та техніки. Потреби різних галузей промисловості в композиційних матеріалах із різноманітними властивостями викликають інтенсивний розвиток досліджень в галузі фізико-хімії полімерів та еластомерів з метою покращення основних експлуатаційних характеристик виробів, і в першу чергу їх

¹ Голуб Л.С., Ващенко Ю.М. Актуальні питання використання подрібнених продуктів переробки вторинної сировини. Вчені записки Таврійського національного університету ім.Вернадського, Серія: Технічні науки. 2022. № 4. С. 205-210.

довговічності. Перспективним напрямком покращення якості еластомерних матеріалів на сьогодні залишається модифікація еластомерної матриці, а також застосування інгредієнтів поліфункціональної дії, які здатні виконувати функції стабілізаторів, компонентів вулканізуючої групи, компатибілізаторів, тобто речовин, що підвищують сумісність в полімерних гетерогенних системах².

1. Розробка нових стабілізуючих систем на основі 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної для різних типів виробів з високомолекулярних сполук

Актуальним питанням є розширення асортименту стабілізуючих речовин, які проявляли б свою ефективність в різних типах виробів на основі високомолекулярних сполук.

Перспективними матеріалами з цієї точки зору можуть вважатися сполуки, які використовують як зв'язуючі в різних за своїм складом композиційних матеріалах, а також ці сполуки забезпечують екологічність їх виробництва та використання. Одними з таких сполук можуть бути продукти взаємодії 4,4'-диоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами. Ці продукти проявляють доволі високу ефективність при використанні їх у складі деревно-полімерних композицій, базальтопластиків, лакофарбових покриттів.

Відомо, що фенолоформальдегідні олігомери зазвичай містять значну кількість мономерів, які не прореагували, оскільки для уникнення утворення сполук з сітчастою структурою та погіршення технологічних властивостей отриманих продуктів реакцію олігомеризації завершують задовго до витрачення мономерів.

Наявність в фенолоформальдегідних олігомерах залишкового фенолу призводить при виробництві композиційних матеріалів на їх основі до забруднення робочих приміщень та навколишнього середовища. Тому завданням розробки технологічних процесів є одержання фенолоформальдегідних олігомерів з низьким вмістом фенолу і придатних для отримання композиційних матеріалів різного призначення. На підставі цього були синтезовані водорозчинні малотоксичні смоли на основі 4,4'-дигідроксидифенілпропану та

² Євдокименко Н.М., Бурмістр М.В., Котов Ю.Л., Ващенко Ю.М. Полімерні суміші та композити. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2003. 223 с.

4,4'-дигідроксидифенілсульфону, які дали можливість отримати композити з високою термічною стабільністю³.

Шляхом конденсації 4,4'-диоксидифенілсульфону з формальдегідом у мольному співвідношенні 1:4 у присутності еквівалентної кількості гідроксиду натрію при температурі 80-90°C було отримано поліметилольну похідну диоксидифенілсульфону. Продукт виділяли шляхом нейтралізації реакційної маси сульфатною кислотою. Зразок отриманої похідної було досліджено в якості протистарювача гум.

Результати дослідження технологічних та вулканізаційних властивостей гумових сумішей з використанням 4,4'-дигідроксидифенілсульфону (ДГДФС) та його поліметилольної похідної (ПМП ДГДФС) показали, що досліджені добавки не оказують суттєвий вплив на в'язкість гумових сумішей, яку оцінювали за мінімальним моментом крутіння. За ступенем поперечного зшивання дослідні гуми практично ідентичні гумам з ацетонанілом. Треба відмітити, що додавання 4,4'-дигідроксидифенілсульфону призводить до збільшення часу до початку вулканізації в порівнянні з ацетонанілом, що дозволяє більш безпечно перероблювати гумові суміші без значної загрози їх підвулканізації. Ще більший час початку вулканізації спостерігається при використанні 1,0-2,0 мас.ч. метилольної похідної. Але при цьому збільшується швидкість вулканізації, що може свідчити про можливість прояву цієї речовиною функції вторинного прискорювача вулканізації. Використання ж ДГДФС практично не впливає на швидкість вулканізації (табл. 1).

За результатами досліджень механічних випробувань вулканізаторів з дослідними речовинами спостерігається підвищення міцнісних властивостей при використанні поліметилольної похідної ДГДФС. При використанні ДГДФС рівень міцнісних властивостей виявився на рівні з властивостями гум з Ацетонанілом Р (табл. 2).

Зважаючи на можливість застосування ДГДФС та ПМП ДГДФС як протистарювача еластомерів, провели дослідження гум на стійкість до теплового старіння. Згідно одержаним даним, застосування досліджених добавок дозволяє отримувати вулканізати, які перевищують за стійкістю до старіння, особливо при збільшенні терміну дії температури, як серійну гуми, так і гуму, яка містить традиційний протистарювач.

³ Кобельчук Ю.М., Вашенко Ю.М., Голуб Л.С. Застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної як добавок у складі еластомерних матеріалів. Питання хімії та хімічної технології. 2021. № 4. С. 66-72.

Таблиця 1

**Властивості гумових сумішей на основі каучуку,
які містять досліджені добавки**

Найменування показників	Без добавок	Ацетонапіл Р, 2 мас.ч.	Вміст дигідроксибенілсульфону, мас.ч.			Вміст поліметилольного похідного дигідроксибенілсульфону, мас.ч.		
			1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	4,0
	Шифри гум							
1	2	3	4	5	6	7	8	
Характеристики за реометром при 175 0С:								
Мінімальний момент крутіння, дН м	1,27	1,13	1,27	1,29	1,35	1,24	1,23	1,24
Максимальний момент крутіння, дН м	11,76	11,25	11,03	11,27	11,48	11,18	11,17	11,15
Відносний ступінь зшивання (ΔМ)	10,49	10,12	9,76	9,98	10,13	9,94	9,94	9,91
Час початку вулканізації, хв	1,27	1,05	1,21	1,19	1,19	1,75	1,74	1,22
Час досягнення 50% вулканізації, хв	1,84	1,75	1,74	1,74	1,73	1,85	1,84	1,79
Оптимальний час вулканізації, хв	3,21	3,66	3,14	3,16	3,19	3,14	3,14	3,14
Швидкість вулканізації, хв -1	51,54	52,35	51,81	50,76	50,00	71,94	71,42	52,08
Тангенс кута механічних втраг	0,056	0,06	0,062	0,065	0,067	0,063	0,065	0,074

Оброблення поверхні подрібненого вулканізату (ПВ) дослідженими добавками дозволяє підвищити ефективність застосування ПВ у складі гум. Використання обробленого подрібненого вулканізату підвищує міцність гум, покращує опір багаторазовому розтягуванню та опір до стирання в порівнянні з необробленим вулканізатом. Найкращі показники спостерігаються при обробці подрібненого вулканізату речовиною ПМП ДГДФС, вірогідно за рахунок більшої кількості активних груп та збільшеною молекулярною масою, що сприяє покращенню технологічності в процесі оброблення подрібненого вулканізату. Вважаючи, що досліджені добавки проявляють властивості протистарювачів, дослідні гуми з обробленим ПВ мають кращий опір до теплового старіння. Властивості дослідних гум, які містять 30 мас.ч. обробленого подрібненого вулканізату наведені в таблиці 3.

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості гум на основі каучуку,
які містять досліджені добавки**

Найменування показників	Без добавок	Ацетонаніл Р, 2 мас.ч.	Вміст дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.			Вміст поліметилольної похідної дигідроксидифенілсульфону, мас.ч.		
			1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	4,0
			Шифри гум					
	1	2	3	4	5	6	7	8
Твердість за Шором А, ум.од.	56	56	54	56	54	54	55	55
Еластичність, %	27	25	28	28	25	27	29	26
Умове напруження при 300% подовження, МПа	10,4	9,9	9,8	9,5	9,1	8,2	9,3	9,2
Умозна міцність при розтягуванні, МПа:	17,8	18,5	17,8	18	18,2	20,5	21	19,5
Відносне подовження при розриві, %	475	470	520	530	510	540	545	590
Опір багаторазовому розтягуванню при 150% подовження, тис. циклів	25,8	36,9	37,8	42,8	40,3	46,8	59,2	58,6

Отримані матеріали, в тому числі і з застосуванням продуктів подрібнення зношених гумових виробів, мають прийнятні з позицій гумового виробництва технологічні властивості і задовільні товарні якості. Досліджені добавки можуть бути використані у складі еластомерних матеріалів на основі карболанцюгових ненасичених каучуків для виготовлення гумових виробів. При цьому можлива заміна традиційних протистарювачів при збереженні значення показника стійкості гум до старіння.

Таблиця 3

**Властивості протекторних гум, які містять 30 мас.ч.
обробленого дослідженими добавками подрібненого вулканізату**

Найменування показників	Без ПВ	ПВ 0,8	ПВ-5		Тип модифікатора для оброблення ПВ-5	
			Необроблений	Провальцований	ДГДФС	ПМП ДГДФС
Твердість за Шором А, ум. од	62	56	58	60	65	58
Еластичність, %	23	24	25	25	23	24
Умовне напруження при 300% подовженні, МПа	12,5	9,5	7,1	4,0	8,6	9,0
Умовна міцність при розтягуванні, МПа						
при 250С	16,5	10,7	7,3	9,3	10,2	11,8
Змінювання після старіння при 1000С протягом 48 год., %	-35,2	-37,4	-34,2	-30,1	-29,4	-28,0
Відносне подовження при розриві, %						
при 250С	500	380	310	350	395	360
Змінювання після старіння при 100 0С протягом 48 год., %	-30,0	-34,2	-28,3	-29,4	-24,1	-16,2
Опір багаторазовому розтягуванню, тис. циклів						
при 25 0С	18,2	18,3	10,2	18,0	18,9	22,5
Змінювання після старіння при 100 0С протягом 48 год., %	-31,3	-34,4	-47,1	-36,1	-24,9	-25,3
Зносостійкість, мЗ/ГДж	35,2	27,9	41,32	30,92	25,6	23,5

2. Розробка стабілізуючих добавок для полімерних матеріалів з використанням відходів олійнопереробної промисловості

Захист каучуків, а також шин та гумовотехнічних виробів, які з них отримуються, від різних видів старіння до теперішнього часу є одним з першочергових завдань. Пов'язано це з тим, що швидкість автомобілів значно зросла, а виходить, зросли й температури експлуатації шин, якими вони укомплектовані. Застосування нових стабілізаторів, що отримуються за допомогою синтезу, не завжди економічно виправдано, тому одним з актуальних завдань є створення композицій стабілізаторів, здатних забезпечити тривалий захист вулканізаців від старіння з прийнятними з позицій гумового

виробництва технологічними властивостями і задовільними товарними якостями.

Для захисту гум від старіння вивчений досить широкий спектр сполук, але практично використовуються лише кілька продуктів закордонного виробництва, таких як N-ізопропіл-N'-феніл-п-фенілендіамін (Діафен ФП або IPPD), олігомер 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолін (ацетонаніл Н). Причому, найбільш ефективному з них – діафену ФП, притаманна непродуктивна витрата внаслідок високої дифузійної активності з наступною сублімацією з поверхні виробів. Необхідність розширення температурного діапазону та збільшення терміну експлуатації полімерних матеріалів потребує пошуку стабілізаторів вітчизняного виробництва, ефективних при високих температурах.

Для кращого розподілення інгредієнтів зазвичай використовують активатори-диспергатори. На теоретичний час у якості диспергаторів і вторинних активаторів вулканізації широке застосування знайшли стеаринова та олеїнова кислоти, а також інші жирні кислоти. З метою пошуку альтернативної заміни активаторів-диспергаторів розглянута можливість застосування у складі гумових сумішей фосфатидного концентрату (ФК). Фосфатидний концентрат утворюється при виробництві та очищенні рослинних олій (соняшникової, соєвої, ріпакової та ін.) і донедавна вважався відходом. При гідратації олій фосфатиди поглинають вологу і випадають в осад. Після сепарування олії відокремлені з неї фосфатидні концентрати висушують у вакуум-сушильному апараті, очищують розчиненням в гарячій рафінованій олії, відстоюють добу при 20°C і центрифугують. Фосфатиди не розчиняються у воді, а розчиняються в гарячих жирах і оліях, є хорошими емульгаторами⁴. У фосфатидному концентраті найважливішою його складовою є фосфоліпід. Фосфоліпід, який міститься у фосфатидному концентраті, є структурним аналогом некаучукових компонентів натурального каучуку, що забезпечує можливість його застосування у складі еластомерних матеріалів. Наявність у ФК сполук, які мають поверхнево-активні властивості, дозволило припустити можливість заміни стеаринової кислоти у складі еластомерних композицій на основі карбоцепних каучуків.

Фосфатидний концентрат є поверхнево-активним агентом. Він добре працює на поверхні розділу фаз різних субстанцій. У присутності двох незмішуваних рідких фаз, фосфатидний концентрат знижує поверхневий натяг і діє як емульгатор. Коли необхідна взаємодія між твердою і рідкою фазою, фосфатидний

⁴ Vaskovsky V.E., Terekhova T.A. HPTLC of phospholipid mixtures containing phosphatidylglycerol I. High Resol Chromatogr. & C.C. 1979. V.2. 671-672 p.

концентрат діє як змочувальний і диспергуючий агент. При використанні з твердими фазами речовина працює як мастильний агент і агент звільнення (неприлипания до форм). Фосфатидний концентрат виступає як диспергуючий агент, який покращує ступінь перетиру та твердіть емалі⁵. Розроблена рецептура алкідної емалі з використанням в якості модифікатора фосфатидного концентрату.

Істотно поліпшити диспергування компонентів гумових сумішей можна при використанні поверхнево-активних речовин (ПАР). Поверхнево-активні речовини відіграють істотну роль у процесах готування й переробки гумових сумішей, вони знайшли широке застосування всіх областях сучасної промисловості. За обсягом виробництва, асортиментів на світовому ринку й важливості поверхнево-активні речовини коштують на одному рівні з каучуками, наповнювачами, протистарювачами, та ін. інгредієнтами. Таке широке застосування поверхнево-активних речовин обумовлено, з одного боку, успіхами в сучасній синтетичній органічній хімії, а з іншого боку – техніко-економічною ефективністю цих речовин.

Актуальність цього напрямку полягає в розробці і використанні ПАР у складі гумових сумішей, переважно отриманих із промислових відходів різних виробництв із метою зменшення забруднення навколишнього середовища й у зв'язку з обмеженістю матеріальних ресурсів.

Використання ПАР у складі рецептур гумових сумішей дозволяє поліпшити розподіл наповнювачів, протистаріючої групи, вулканізованих агентів, тим самим з'являється можливість знизити їхнє дозування, здешевлюючи та оптимізуючи гумові суміші. Крім цього застосування ПАР дозволяє поліпшити технологічність гумових сумішей при виготовленні й переробці, зменшуючи енерговитрати.

З метою пошуку альтернативної заміни активаторів-диспергаторів розглянута можливість застосування в складі гумових сумішей фосфатидного концентрату (ФК) і лецитину. Наявність у ФК з'єднань, що мають поверхнево-активні властивості, дозволило припустити можливість зміни стеаринової кислоти в складі еластомерних композицій на основі карбоцепних каучуків⁶.

⁵ Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев : Наукова думка. 1989. 232 с.

⁶ Голуб Л.С., Левченко Є.П. Розробка добавок багатofункціонального призначення для полімерних матеріалів із використанням відходів олійнопереробної промисловості. Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія «Технічні науки». 2021. № 4. С. 192-199.

Результати визначення фізико-механічних властивостей стандартних гумових сумішей і вулканізаторів на їхній основі підтвердили дане припущення (табл. 4). Застосування ФК у якості активатора-диспергатора в складі гум промислового призначення, призначених для виготовлення протектора вантажних шин (на основі ненасиченого бутил-каучуку) показало, що заміна стеаринової кислоти дозволяє одержати гуми, з комплексом можливостей, які практично не поступаються базовим.

Слід зазначити, що гумові суміші мають більш низьку в'язкість, що дозволяє припустити зниження енерговитрат при їхній переробці.

Таблиця 4

Зведена таблиця фізико-механічних властивостей гум, що містять у своєму складі добавки фосфатидного концентрату і лецитину

Склад композицій досліджених добавок	Добавка стеарину	Добавка фосфатидного концентрату	Добавка лецитину	Добавка фосфатидного концентрату та лецитину
1	2	3	4	5
Режим вулканізації 153°C*10хв				
Твердість, ум.од.	58	60	59	56
Еластичність, %	43	49	71	51
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	4,14	4,86	4,85	6,02
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	15,84	17,43	16,06	17,16
Відносне подовження при розриві, %	670	590	640	620
Режим вулканізації 153°C*20хв				
Твердість, ум.од.	61	62	58	57
Еластичність, %	57	48	57	55
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	5,51	2,86	6,77	6,48
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	17,83	17,41	14,94	16,04
Відносне подовження при розриві, %	590	545	500	500

Продовження таблиці 4

1	2	3	4	5
Режим вулканізації 153°C*30хв				
Твердість, ум.од.	62	64	61	58
Еластичність, %	37	55	60	53
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	6,26	6,16	7,87	7,61
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	17,29	17,23	18,31	18,66
Відносне подовження при розриві, %	525	525	500	520
Результати випробування гум при нормальних умовах (23-25°C)				
Режим вулканізації 153°C*20хв				
Твердість, ум.од.	60	62	57	55
Еластичність, %	35	53	47	48
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	7,04	7,87	9,28	8,13
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	18,22	18,77	15,49	19,26
Відносне подовження при розриві, %	550	550	420	575
Опір багаторазовим деформаціям при подовженні 200%, тис.ц.	14,58	15,02	12,39	15,41
Результати випробування гум після теплового старіння 100°C*48 годин				
Твердість, ум.од.	68	63	62	58
Еластичність, %	44	60	51	48
Умовне напруження при 300% подовження, Мпа	9,93	9,54	11,63	9,45
Умовна міцність при розтягуванні, Мпа	16,71	16,72	15,28	18,25
Відносне подовження при розриві, %	440	435	370	470
Опір багаторазовим деформаціям при подовженні 200%, тис.ц.	13,37	13,28	12,22	14,6
Коефіцієнт зміни властивостей	11,25	10,9	1,35	5,24

Одним з шляхів підвищення строку експлуатації гум є використання систем стабілізаторів у вигляді або композиційних інгредієнтів або у вигляді сплавів⁷. При цьому, фізична взаємодія між компонентами сплавів, яка визначає асоціативний характер їх

⁷ Голуб Л.С., Захаров Ю.И., Данилейко Т.В., Ващенко Ю.Н. Применение композитов на основе фенолформальдегидных смол для обработки поверхности измельченного вулканизата. Вопросы химии и химической технологии. 2004. № 2. С. 120–123.

присутності в еластомерній матриці, та підвищення ступеня спорідненості композиційного сплаву з каучуком зменшують дифузійну активність компонентів сплаву, сприяючи таким чином більш тривалому захисту гум від термоокиснювального старіння.

Для покращення технологічних властивостей комплексних добавок проводили змішування дослідних добавок з носієм – тауритом та каоліном.

Вибір фосфатидного концентрату як співкомпонента комплексних стабілізуючих добавок обумовлено також тим, що коефіцієнти дифузії діафену ФП та ацетонамілу Р у фосфатидному концентраті складають $2,83 \cdot 10^{-5}$ см²/с та $2,79 \cdot 10^{-5}$ см²/с, тоді як коефіцієнт дифузії їх у полібутадієні становить приблизно $3 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Тобто, підвищення коефіцієнту дифузії речовин у фосфатидному концентраті приблизно на 2 порядки у порівнянні з коефіцієнтом дифузії в каучуку вказує на їх більшу розчинність в ФК, що, вірогідно, повинно привести к покращанню їх транспортування у фазу еластомеру та більш рівномірному розподілу в гумах.

Було визначено зміну фізико-механічних властивостей гум в залежності від складу комплексної добавки та концентрації фосфатидного концентрату, а також склад добавки, при якому вулканізати проявляють найкращі властивості при різних режимах термічного старіння. Базуючись на попередніх дослідженнях було виготовлено добавки з різним співвідношенням серійних протистарювачів та фосфатидного концентрату. Типи добавок, які було досліджено, наведено в таблиці 5.

Комплексні добавки вводили у гумову суміш на основі комбінації каучуків НК, СКІ-3 та СКМС-30 АРКМ-15 (протекторного типу). Дію добавок порівнювали з традиційною захисною системою, яка включала 1 мас.ч. діафену ФП, 2 мас.ч. ацетонамілу Р та 2 мас.ч. захисного віску.

Дослідні добавки додавали до гумової суміші в кількості, еквівалентній вмісту традиційних стабілізаторів. Згідно одержаним даним, застосування дослідних добавок дозволяє отримувати вулканізати, які перевищують за стійкістю до старіння, особливо при збільшенні терміну дії температури, як серійну гуми, так і гуми, яка містить механічну суміш компонентів. З огляду на одержані показники, можна зробити висновок, що найкращу міцність зберігають вулканізати, які містять у своєму складі добавку ФДА-312 при співвідношенні (мас.ч.) ФК:діафен ФП:ацетонаміл Р – 3:1:2.

Характеристика досліджених добавок

Шифр	Склад добавки, мас.ч.	Примітка
ДАВ	Діафен ФП, ацетонаніл Р, захисний віск у співвідношенні 2:2:1 відповідно	Стандартна система стабілізаторів, кожний інгредієнт вводиться у гумову суміш окремо
ДАВ – С	Сплав діафен ФП+ацетонаніл Р, захисний віск у співвідношенні 3:2 відповідно	Сплав діафену ФП та ацетонанілу Р (ДА); у гумову суміш вводиться окремо від захисного воску
ФДА – С	Фосфатидний концентрат, діафен ФП, ацетонаніл Р у співвідношенні 3:1:2 відповідно	Суміш отримана шляхом механічного перемішування фосфатидного концентрату з діафеном ФП і ацетонанілом Р
ФДА – 212	Фосфатидний концентрат, діафен ФП, ацетонаніл Р у співвідношенні 2:1:2 відповідно	Композиція отримується шляхом сплавлення всіх компонентів
ФДА – 312	Фосфатидний концентрат, діафен ФП, ацетонаніл Р у співвідношенні 3:1:2 відповідно	Композиція отримується шляхом сплавлення всіх компонентів
ФДА – 412	Фосфатидний концентрат, діафен ФП, ацетонаніл Р у співвідношенні 4:1:2 відповідно	Композиція отримується шляхом сплавлення всіх компонентів

Для більш ефективного застосування в промисловості для інгредієнтів необхідна не тільки їх висока ефективність, а також задовільна випускна форма, яка б дозволяла автоматизувати їх дозування. З огляду на це комплексні добавки типу ФДА не задовольняють технологічним вимогам внаслідок того, що вони мають пастоподібну консистенцію, яка може ускладнювати їх дозування в промисловості. Для покращення випускної форми інгредієнтів є декілька засобів, але на теперішній час найбільш розповсюдженим є використання відповідних носіїв⁸.

В даному дослідженні в якості носіїв добавки ФДА вибрано природні мінеральні речовини – каолін та таурит, які використовуються в гумовій промисловості як наповнювачі. Шляхом змішування сплавів типу ФДА з цими речовинами отримували

⁸ Игнатенко А.С., Кутянина В.С., Терещук М.Н., Леванюк А.К., Соловьев А.В. Влияние минерального носителя на эффективность олигомерных полигуанидинов как стабилизаторов шинных резин. Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 4. С. 73-78.

композиції, які здатні гранулюватися, що забезпечує легкість їх дозування у підготовчих цехах підприємств гумової галузі.

В таблиці 6 наведено результати досліджень властивостей еластомерних композицій, які містять стабілізуючі системи з каоліном та тауритом. Треба відзначити, що при застосуванні цих добавок масова частка традиційних протистарювачів зменшена на 50% в порівнянні з дозуванням, яке використовується в серійних гумах.

Аналіз результатів показав достатньо високу ефективність комплексних добавок як з використанням каоліну, так і тауриту. Опір тепловому старінню дослідних гум перевищує даний показник серійних гум, незважаючи на те, що кількість стабілізаторів зменшена. Це може бути підтвердженням того, що наявність в комплексній добавці фосфатидного концентрату сприяє рівномірному розподілу протистарювачів в об'ємі матеріалу, а наявність в ФК алифатичних амінів підвищує ефективність дії ароматичних діамінів відповідно до процесів, описаних в попередній роботі⁹.

Таблиця 6

**Фізико-механічні властивості гум протекторного типу,
які містять комплексну добавку з тауритом/каоліном**

Найменування показників	Контрольна гума		Гуми з добавками шифрів		
	ДАВ	ДАВ-С	ФДА-212Т	ФДА-312Т	ФДА-412Т
Умовне напруження при подовженні 300%, МПа	12,2	12,1	12,2 12,8	12,3 12,3	12,4 12,1
Умовна міцність при розтягуванні, МПа при 250С	17,78	17,2	17,4 18,5	18,2 18,1	18,3 17,8
Відносне подовження, % при 250С	410	430	430 410	410 420	420 420
Опір роздиранню, кН/м	31,8	24,7	35,1 31,2	39,5 27,8	33,7 28,3
Опір багаторазовим деформаціям при подовженні 200%, тис.ц. : при 250С	4,9	13,2	6,0 14,2	14,3 17,3	13,4 16,5
після старіння 1000Сх24 год	3,8	9,9	5,5 11,6	12,5 14,9	12,0 14,5

⁹ Ващенко Ю.Н., Малый И.В., Вахненко В.В., Онищенко З.В. Применение систем стабилизаторов на основе алифатических аминов в эластомерных композициях. Промышленность СК, шин и РТИ. 1988. №8. С.33-35.

Таким чином, розроблені системи стабілізуючих добавок, які містять у своєму складі як співкомпонент фосфатидний концентрат, володіють прийнятними з позицій гумового виробництва технологічними властивостями і задовільними товарними якістьми. Ці стабілізуючі добавки можуть бути ефективно використані у складі гум для виробництва гумотехнічних виробів і шинних гум протекторного призначення. Необхідно відмітити, що використання даної стабілізуючої композиційної добавки в складі рецептур промислового призначення дозволить зменшити вміст і витрати серійних протистарювачів без зменшення рівня властивостей готових виробів¹⁰.

Обов'язковою умовою отримання якісних пігментованих лакофарбових матеріалів є рівномірний розподіл часток твердої фази в дисперсному середовищі. Необхідні експлуатаційні властивості покриттів, зформованих з пігментованих лакофарбових матеріалів, які досягаються за умови певною мірою дисперсності частинок пігменту і наповнювача. Диспергування пігментів в плівкоутворюючих речовинах або розчинах є найбільш енергоємною і складною стадією виробництва лакофарбових матеріалів. Саме на цю стадію витрачається 75-90% всіх енергоресурсів, що використовуються при отриманні алкідної емалі.

Зведені показники дослідженої алкідної емалі наведені в таблиці 7. З наведених показників видно, що в'язкість лакофарбової композиції з додаванням фосфатидного концентрату знижується, а при додаванні лецитину цей показник підвищується. Це можна пояснити тим, що фосфатидний концентрат – це рідина, яка краще взаємодіє з іншими компонентами емалі, а лецитин – тверда порошкоподібна фаза, яка погано поєднується з емаллю, що призводить до неповного змішування.

Як видно з отриманих результатів, зі збільшенням кількості додавання фосфатидного концентрату, ступінь перетиру зменшується. З додаванням добавки лецитину ступінь перетиру також зменшується. Це пояснюється тим, що фосфатидний концентрат і лецитин виступають в ролі диспергатора, тим самим покращується якість перемішування компонентів. Твердість після 48 годин у емалей з додаванням фосфатидного концентрату знизилась, але вже після 72 годин твердість зросла. Твердість після 48 годин у емалей з додаванням лецитину не показує суттєвих змін, це спостерігається і після через 72 годин. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що добавки в емалях покращують їх властивості, а саме стійкість до фізичних та атмосферних впливів.

¹⁰ Ващенко Ю.М., Голуб Л.С., Ковтунік І.В. Аналіз можливості застосування фосфатидного концентрату у складі еластомерних матеріалів Питання хімії та хімічної технології. 2014. № 3. С. 70-75.

Таблиця 7

Зведені показники алкідної емалі, яка містить досліджені добавки

Показники	Без добавок	Добавка фосфатидного концентрату, %				Добавка лецитину, %			
		0,75	1	1,25	1,5	0,75	1	1,25	1,5
Твердість через 48 годин після нанесення	0,25	0,25	0,15	0,15	0,14	0,07	0,17	0,18	0,19
Твердість через 72 годин після нанесення	0,25	0,23	0,16	0,17	0,17	0,07	0,19	0,19	0,20
Ступінь перетиру	24	27	23	20	20	28	25	21	21
Блиск 20o 60o 85o	3,8 27,9 59,9	4,3 30,3 66,5	2,8 27,3 74,8	5,0 74,8 73,9	4,7 32,3 70,2	1,6 16,4 48,9	0,9 8,1 22,5	1,0 8,7 21,2	0,8 8,3 20,2
Час і ступінь висихання, год	24	22	22	22	23	23	23	23	24
Укривистість плівки, г/м ²	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Еластичність плівки при вигині, мм, не більше	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Масова частка нелетких речовин, %, для емалей	60-66	62	62	62	63	60	60	60	61
Адгезія плівки, бали, не більше	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Стійкість покриття при температурі (20±2)°С до статичного впливу трансформаторного масла, год не менше	24	23	23	23	23	22	22	22	21
Стійкість покриття при температурі (20±2)°С до статичного впливу води, год, не менше, для емалей не менше	10	5	5	5	5	7	7	7	7

Таким чином, проведені дослідження показали доцільність використання фосфатидного концентрату і лецитину у складі лакофарбових і гумовотехнічних матеріалів. Оптимальним є додавання до складу алкідної емалі 1,25% фосфатидного концентрату або 1,25% лецитину. Найкращі показники гум загального призначення спостерігаються при додаванні композиції фосфатидного концентрату і лецитину в кількості 14 мас.ч. На основі проведених досліджень розроблені добавки багатоцільового призначення для полімерних та еластомерних матеріалів, які дозволяють отримувати вироби з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей.

3. Розробка модифікуючих систем для полімерних матеріалів на основі композиції фенолоформальдегідних смол і продуктів переробки жировмісної сировини

На теперішній час в промисловості полімерних матеріалів застосовують різні методи модифікації: хімічні, структурні, фізичні, радіаційні, електромагнітні та інші. Всі вони мають єдину мету – покращання властивостей полімерів та композиційних матеріалів на їх основі незначним змінюванням молекулярної будови макромолекул або перетворенням надмолекулярних структур полімерів. Одним з сучасних напрямків модифікації можна вважати структурно-хімічну, під час якої поряд з процесами хімічної взаємодії активних добавок з еластомерами відбуваються суттєві зміни в структурній організації еластомерної системи.

Одними з найбільш ефективних модифікаторів для підвищення пружно-міцнісних та втомно-витривалих властивостей вулканізаторів є олігомерні модифікатори. До класу олігомерних модифікаторів відносяться епоксидні та фенолоформальдегідні смоли різної структури¹¹. При цьому смоли та олігомери застосовують як індивідуально, так і у складі модифікуючих систем¹².

Крім фенолоформальдегідних олігомерів, ефективними модифікаторами є також аліфатичні поліаміни різної будови¹³. Однак більший вплив на покращення комплексу властивостей

¹¹ Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж.С.; пер. с англ. СПб. : Научные основы и технологии. 2010. 620с.

¹² Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М. : Машиностроение. 2008. 383 с.

¹³ Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів : Растр-7. 2015. 456 с.

еластомерних матеріалів мають модифікуючі системи поліамінів з фенолоформальдегідними смолами¹⁴. При цьому пропонується проводити попередню взаємодію між компонентами системи при підвищених температурах. Сполуки, які при цьому утворюються, позитивно впливають на комплекс властивостей вулканізаців.

Попередніми роботами була показана висока ефективність застосування у складі гумових сумішей модифікуючих систем на основі сірковмісного фенолоформальдегідного олігомеру – смоли октофор 10S з аліфатичними поліамінами різного типу¹⁵.

Досліджено модифікуючі системи на основі фенолоформальдегідних смол. Як об'єкт дослідження обрано сірковмісну фенолоформальдегідну смолу октофор 10S з вмістом сірки 10-12% мас., та також смолу 101К. Як аміновмісний компонент досліджено сіль, яку отримано взаємодією триетаноламіну зі метиловим естером жирних кислот (ТЕА-МЕЖКк), сировиною для отримання якого був курячий жир. Наявність активних функціональних груп та достатньо висока поверхнева енергія даної сполуки дозволяє передбачити можливість застосування її як співкомпонента в модифікуючих системах на основі фенолоформальдегідних олігомерів.

Досліджено вплив композиційних добавок в рецептурах модельних гумових сумішей на основі бутадієн-стирольного каучуку СКС-30 АРКМ-15 наступного складу, мас.ч.: каучук СКС-30 АРКМ-15 – 100,0; наповнювач – технічний вуглець марки N339 – 40,0; стеаринова кислота – 2,0; цинкові білила – 5,0; сірка технічна – 2,0; альтакс – 3,0.

Відповідно до результатів попередніх досліджень співвідношення між обраними компонентами модифікуючих систем варіювали від 2:1 до 1:2. Добавки готували змішуванням компонентів при температурах, вищих за температуру плавлення смол на 10-15°C протягом 10-15 хвилин. Характеристики модифікуючих систем наведені в таблиці 8. Отримані добавки додавали до гумових сумішей разом з сипкими інгредієнтами.

¹⁴ Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Тютин В.А., Вербас В.В., Смирнов А.Г., Науменко А.П. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М. : Издательский дом «САНТ-ТМ». 2001. 400 с.

¹⁵ Ващенко Ю.Н. Основные направления создания высокопрочных дублированных резиноармированных изделий. Вопросы химии и хим. технологии. 2002. № 5. С. 38-45.

**Характеристика добавок на основі
фенолоформальдегідного олігомеру октофор 10 S**

Шифр	Компоненти	Температура виготовлення, °С	Час виготовлення, хв.	Температура плавлення, °С	Зовнішній вигляд
Октофор-МЕЖК	Октофор 10S + сіль, продукт взаємодії моноетаноламіну з метиловим ефіром жирних кислот (співвідношення 2:1)	90-120	15-20	80-95	Смолоподіб на маса темно-коричневого кольору
Октофор-МЕЖК-С	Смола 101К + сіль, продукт взаємодії моноетаноламіну з метиловим ефіром жирних кислот + сірка	90-120	15-20	70-85	Смолоподіб на маса темно-коричневого кольору

Оцінку властивостей гумових композицій та кінетику їх вулканізації визначали на безроторному реометрі MDR-2000 фірми «Альфа Текнолоджіс» при амплітуді коливання нижньої форми +0,5 градуси. Розрахунок параметрів проводили за допомогою відповідної програми на ЕОМ. Визначали також тангенс кута механічних втрат як гумової суміші при мінімальному моменті крутіння, так і вулканізату при максимальному моменті крутіння.

Аналіз впливу модифікаторів на властивості гум проводили за результатами визначення пружно-міцнісних характеристик при статичному та динамічному навантаженні.

Визначення залежності міцнісних властивостей гум від вмісту добавки показало, що кращі пружно-міцнісні властивості досягаються при концентрації добавок 3-4 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку, що співпадає з даними роботи [8].

В таблиці 9 наведено результати досліджень властивостей модельних гум на основі каучуку СКС-30 АРКМ-15, які містять 4,0 мас.ч добавки на основі фенолоформальдегідної смоли октофор 10S.

З метою оцінки доцільності приготування сплаву компонентів порівнювали дію механічної суміші компонентів та добавки, отриманої при їх сплавленні.

Таблиця 9

**Властивості модельних еластомерних композицій,
які містять 4 мас.ч. добавок на основі смоли октофор 10S**

Показники	Без добавок	Суміш октофора 10S з ТЕА- МЕЖКк (1:1)	Сплав октофора 10S з ТЕА-МЕЖКк при співвідношенні		
			2:1	1:1	1:2
Характеристики за реометром при 175°C:					
Мінімальний момент крутіння M _{min} , дН м	1,38	1,30	1,43	1,36	1,28
Максимальний момент крутіння M _{max} , дН м	10,56	11,31	11,40	11,28	11,02
Різниця моментів крутіння ΔM, дН м	9,18	10,01	9,97	9,92	
Час початку вулканізації tS ₂ , хв	0,87	0,79	0,79	0,77	0,72
Оптимальний час вулканізації t ₉₀ , хв	2,79	2,77	2,74	2,67	2,55
Швидкість вулканізації RV, хв -1	5,12	6,03	6,04	6,19	
Умове напруження при 300 % подовженні, МПа	13,2	13,8	14,0	13,6	13,1
Умозна міцність при розтягу, МПа:					
при 25°C	19,5	17,4	21,6	21,0	20,8
після старіння при 100°C протягом 48 год	16,5	13,2	17,2	17,0	16,6
Відносне подовження при розриві, %:					
при 25°C	430	390	420	400	400
після старіння при 100°C протягом 48 год	290	230	305	300	290
Опір роздиранню, кН/м	26,5	25,4	27,3	27,0	26,9
Опір багаторазовим деформаціям, тис. циклів:					
при 25°C	12,0	14,6	29,8	19,2	15,5
після старіння при 100°C протягом 48 год	5,9	9,5	15,0	11,5	10,0

Аналіз наведених в табл. 9 даних показав, що застосування добавок як у вигляді суміші, так і сплаву практично не змінює як в'язкість гумових сумішей (мінімальний момент крутіння), так і ступінь зшивання (максимальний момент крутіння). При цьому застосування дослідних добавок збільшує швидкість вулканізації, що пов'язане, вірогідно, з наявністю сірковмісних фрагментів в смолі, які можуть впливати на кінетику вулканізації.

Результати визначення механічних властивостей показують доцільність застосування сплаву, так як умозна міцність гум зі сплавом вища за аналогічний показник гум без дослідних добавок та

гум, які містять суміш смоли та солі. Даний факт можна пояснити тим, що при отриманні сплаву в системі вірогідно відбувається взаємодія між компонентами з утворенням більш активних речовин сульфенамідного характеру, що частково підтверджується наявністю теплового ефекту на дериватограмах.

В результаті проведених досліджень визначено, що додавання модифікуючої системи приводить до суттєвого зниження $\text{tg}\delta$ як для гумових сумішей, так і вулканізаторів. В першому випадку це свідчить про можливість зниження енергоспоживання при виготовленні та переробці гумових сумішей на різному обладнанні за рахунок зниження рівня міжфазної взаємодії в композиціях, а для вулканізаторів зниження $\text{tg}\delta$ обумовлює менше теплоутворення в масі виробів, особливо великогабаритних, наприклад, великогабаритні та надвеликогабаритні шини, при динамічному навантаженні. Останнє дозволить знизити негативний вплив нагрівання виробів при динамічному навантаженні на їх властивості, що забезпечить більшу витривалість, наприклад, шин при експлуатації.

Зниження $\text{tg}\delta$, вірогідно, пов'язане з тим, що модифікатори на основі фенолоформальдегідної смоли здатні розподілятися в матриці еластомеру у вигляді мікрокрапель та виконувати функцію внутрішньої змазки, що забезпечує підвищення ступеня мікрогетерогенності системи і суттєве підвищення рухливості надмолекулярних структур в гумовій композиції, аналогічно процесам, розглянутим в роботі¹⁶. Результатом такої дії модифікаторів є значне підвищення динамічних характеристик гум, про що свідчить зростання їх опору багаторазовим деформаціям (табл. 9).

Таким чином, отримані результати є передумовою застосування композицій на основі смоли октофор 10S у складі гум промислового призначення, при цьому кращі властивості досягаються при співвідношенні фенолоформальдегідний олігомер: ТЕА-МЕЖКк – 2:1 (модифікатор Октофор-МЕЖК).

З метою розширення асортименту модифікуючих добавок визначено також вплив на властивості модельних гум композиції на основі фенолоформальдегідної смоли 101К. З огляду на результати роботи [7] при виготовленні добавок смоли з ТЕА-МЕЖКк,

¹⁶ Голуб Л.С., Ващенко Ю.М., Голуб К.С. Аналіз застосування модифікаторів на основі фенолоформальдегідних смол для оброблення продуктів переробки відходів органічних полімерних матеріалів. Питання хімії та хімічної технології. № 3. 2013. С. 64-68.

додатково додавали сірку у кількості 10-12 % мас. (модифікатор Октофор-МЕЖК-С).

Результати досліджень наведені в таблиці 10. Аналіз реометричних даних показав, що додавання даного типу добавок знижує мінімальний крутний момент гумових сумішей, що може свідчити про пластифікуючу дію добавок на основі смоли 101К. З точки зору впливу на процеси вулканізації встановлено, що додавання сплавів на основі смоли 101К є більш безпечнішим в порівнянні із сплавами на основі смоли октофор 10S з огляду на процеси підвулканізації, але швидкість вулканізації менша. Отримані результати є підставою для корегування технологічних параметрів перероблення гумових сумішей та їх вулканізації.

Таблиця 10

**Властивості модельних еластомерних композицій,
які містять 4 мас.ч. добавок на основі смоли 101К**

Показники	Без добавок	Суміш смоли з ТЕА-МЕЖКк (1:1)	Сплав смоли 101К з ТЕА- МЕЖКк при співвідношенні 2:1	
			без сірки	в присутності сірки
Характеристики за реометром при 175°C:				
Мінімальний момент крутіння Mmin, дН м	1,38	1,16	1,16	1,09
Максимальний момент крутіння Mmax, дН м	10,56	9,83	9,69	10,24
Різниця моментів крутіння ΔM, дН м	9,18	8,67	8,53	9,15
Час початку вулканізації tS2, хв	0,87	0,96	0,97	0,94
Оптимальний час вулканізації t90, зв	2,79	3,46	3,16	3,35
Швидкість вулканізації RV, хв -1	5,12	3,8	4,19	4,41
Умовне напруження при 300 % подовження, МПа	13,2	12,8	12,9	13,2
Умовна міцність при розтягу, МПа при 25°C	19,5	17,0	21,0	22,4
після старіння при 1000С протягом 48 год	16,5	14,1	17,0	19,5
Відносне подовження при розриві, % при 25°C	430	405	440	420
після старіння при 1000С протягом 48 год	290	295	330	310
Опір роздиранню, кН/м	26,5	25,4	27,3	27,0
Опір багаторазовим деформаціям, тис. циклів при 25°C	12,0	13,5	21,5	20,5
після старіння при 100°C протягом 48 год	5,9	10,0	13,2	12,0

Встановлено, що додавання композитів на основі смоли 101К також підвищує комплекс фізико-механічних та динамічних властивостей вулканізаців. Більш ефективним є застосування добавки, яка отримана в присутності сірки. Треба відмітити, що вплив добавки на основі смоли 101К практично не змінює тангенс кута механічних втрат еластомерних композицій, що може свідчити про менший їх вплив на рухливість макромолекулярних структур в порівнянні з добавками на основі смоли октофор 10S.

На підставі отриманих даних розроблені модифікуючі добавки були використані для оброблення поверхні подрібненого вулканізату (ПВ). Досліджено подрібнений вулканізаці, отриманий механічним подрібненням зношених шин та гумотехнічних виробів при позитивних температурах. Загальношинний подрібнений вулканізаці (гумова крихта) відповідав технічним вимогам ТУ 38 108035-92 та ТУ У 6-25521987.010.2000. Розмір частинок подрібненого вулканізату становив від 0,8 до 5-8 мм. Для порівняння використовували термомеханічний регенерат марок РШТ, РШТН відповідно до ТУ У 6-25521987.009-2000. Оброблення поверхні подрібненого вулканізату проводили на валковому обладнанні відповідно до режимів, зазначених в роботі¹⁷.

Розподіл частинок подрібненого вулканізату за розмірами проводили з використанням аналізатора диспергування наповнювачів цієї ж фірми, аналіз проводили за методиками вказаними в роботі¹⁸.

Введення різних інгредієнтів до еластомерних матеріалів викликає зміну морфологічної структури матриці. Ці зміни при використанні подрібненого вулканізату визначали за реометричними кривими відповідно до роботи¹⁹.

Ефективність процесу оброблення поверхні ПВ оцінювали на підставі аналізу фізико-механічних властивостей вулканізаців, які містили оброблений ПВ. При цьому, як найбільш доцільною концентрацією подрібненого вулканізату вибрано 25 та 50 мас.ч. на

¹⁷ Vashchenko Y.N. Analysis of the effectiveness of treating ground vulcanisate with modifiers on different equipment. International Polymer Science and Technology. 2013. № 40(3). P. 44-45.

¹⁸ Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.В. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М. : Химия. 2005. 369 с.

¹⁹ Свдокименко Н.М, Піскорський А.Ю., Гаврилюк Ю.В., Бур'ян І.В. Розробка методики оцінки параметрів геометричної фазової морфології гуми. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2009. № 4/10 (40). С. 11-14.

100 мас.ч. каучуку. Цей вибір пояснюється тим, що в залежності від вмісту ПВ, відбувається змінювання механізму руйнування композиції: при незначному вмісті гумової крихти міцність системи в основному визначатиметься міцністю еластомерної матриці, при цьому відбувається когезійне руйнування матеріалу. При збільшенні дозування більше 25 мас.ч. частинки ПВ здатні до утворення безперервної фази і характер руйнування близький до адгезійного та залежить від міцності зв'язку на міжфазній границі. Для порівняння застосували ПВ, оброблений на валковому обладнанні за відсутністю модифікаторів.

Оброблення поверхні подрібненого вулканізату, яке проведено на лабораторних вальцях, в присутності дослідних модифікаторів не виявило технологічних труднощів. З огляду на зовнішній вигляд та вплив обробленого ПВ на властивості модельних систем оптимальним вмістом добавок можна вважати 4-5 мас.ч. композитів на 100 мас.ч. подрібненого вулканізату. Для вирішення питання практичного застосування обробленого ПВ його додавали до складу гумових сумішей, які призначені для виготовлення формових гумотехнічних виробів, наприклад, амортизаторів.

В таблиці 11 наведено результати досліджень еластомерних композицій за допомогою реометру. Встановлено, що додавання обробленого ПВ дозволяє знизити в'язкість гумових сумішей в порівнянні з необробленим ПВ і це дає змогу знизити енергоспоживання при виготовленні та переробці еластомерних композицій. Спостерігається також збільшення максимального моменту крутіння, що свідчить про підвищення ступеня зшивання вулканізатів з обробленим вулканізатом в порівнянні як з необробленим ПВ, так і з регенератом.

Зміну фізико-механічних показників еластомерних композицій, які містять оброблений подрібнений вулканізат в порівнянні з необробленим, наведено в таблиці 12.

Аналіз механічних втрат при багаторазовому деформуванні показав, що відбувається зниження тангенсу кута механічних втрат при використанні обробленого ПВ в порівнянні з необробленим. Внаслідок цього при експлуатації виробів в умовах динамічного навантаження суттєво зменшиться теплоутворення, що забезпечить високу експлуатаційну надійність таких гумових виробів, як наприклад амортизатори.

Таблиця 11

Характеристики за реометром при 175°C еластомерних композицій, які містять подрібнений вулканіза́т, оброблений різними смолами

Показники	Без ПВ	Регенерат РШТ, мас.ч.		Тип модифікатора та вміст подрібненого вулканіза́ту, мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку							
				Без обробки		Сплав октофора 10S з ТЕА-МЕЖКк (1:1)			Сплав смоли 101К з ТЕА-МЕЖКк (2:1) в присутності сірки		
						20	50	20	50	20	50
Характеристики за реометром при 170 0С:											
Мінімальний момент крутіння, M _{min} , дН·м	2,60	3,13	3,44	3,25	3,56	3,15	3,48	3,08	3,58		
Максимальний момент крутіння, M _{max} , дН·м	18,35	15,93	14,9	14,71	14,00	17,31	15,37	17,46	16,28		
Час початку вулканізації T ₂ , хв	0,72	0,82	0,77	0,86	0,88	0,85	0,87	0,85	0,88		
Оптимальний час вулканізації, T ₉₅ , хв.	3,11	3,01	2,92	3,32	2,76	3,21	2,86	3,21	2,98		
Швидкість вулканізації, RV, хв ⁻¹	41,84	45,66	46,51	40,65	53,19	42,37	50,25	42,37	47,62		
Тангенс кута механічних втрат при M _{min} , tgδ _{min}	0,927	0,856	0,779	0,866	0,798	0,832	0,724	0,828	0,740		
Тангенс кута механічних втрат при M _{max} , tgδ _{max}	0,160	0,179	0,180	0,165	0,160	0,157	0,154	0,156	0,155		

Таблиця 12

Змінювання властивостей еластомерних композицій, які містять оброблений подрібнений вулканіза́т в порівнянні з необробленим вулканіза́том

Показники	Тип модифікатора для оброблення подрібненого вулканіза́ту та вміст ПВ, мас.ч.			
	Сплав октофора 10S з ТЕА-МЕЖКк (1:1)		Сплав смоли 101К з ТЕА-МЕЖКк (2:1) в присутності сірки	
	20 мас.ч. ПВ	50 мас.ч. ПВ	20 мас.ч. ПВ	50 мас.ч. ПВ
Змінювання умовної міцності при розтягуванні, %: при 25°C після старіння 100°C x 72 год	+40,0 +26,6	+39,0 +54,1	+36,1 +28,1	+35,0 +58,3
Змінювання відносного подовження при розриві, % при 25°C після старіння 100°C x 72 год	+18,1 +38,1	+21,6 +36,2	+11,0 +32,3	+14,5 +34,8

Таким чином, розглянуто вплив на властивості модельних еластомерних композицій на основі бутадієн-стирольного каучуку СКС-30 АРКМ-15 модифікуючих систем на основі фенолоформальдегідних смол з аміновмісною сполукою. Встановлено поліпшення комплексу технологічних властивостей гумових сумішей та механічних властивостей вулканізаторів при використанні дослідних сплавів. На основі проведених досліджень встановлено, що додавання даного типу добавок знижує на 20% мінімальний крутний момент гумових сумішей, це свідчить про пластифікуючу дію добавок на основі смоли 101К. Спостерігається підвищення на 15% показника умовної міцності при розтягуванні як при нормальних умовах, так і після старіння у порівнянні з контрольною сумішшю. Збільшується на 50% опір багаторазовому розтягуванню гум, які містять подрібнений вулканізатор, оброблений дослідженими модифікуючими добавками.

Закономірності з впливу модифікаторів на комплекс властивостей еластомерних композицій можуть бути застосовані при виборі напрямку використання дослідних добавок у складі гумових сумішей промислового призначення. Надано рекомендації щодо практичного застосування подрібненого вулканізатора, обробленого модифікуючими системами з використанням естерів жирних кислот, сировиною для виробництва яких є курячий жир²⁰.

ВИСНОВКИ

Одним з напрямків покращення якості еластомерних матеріалів на теперішній час залишається модифікація еластомерної матриці, а також застосування інгредієнтів поліфункціональної дії, які здатні виконувати функції стабілізаторів, компонентів вулканізуючої групи, компатибілізаторів, тобто речовин, що підвищують сумісність в полімерних гетерогенних системах. Перспективними матеріалами можуть вважатися сполуки, які можуть використовуватися як зв'язуючі в різних за своїм складом композиційних матеріалах, а також забезпечують екологічність їх виробництва та використання. Одними з таких сполук можуть бути продукти синтезу 4,4'-диоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами. Ці

²⁰ Holub L.S., Vashchenko Yu.N., Andriianova M.V. Application of modifying systems based on phenol-formaldehyde resins and products of processing of fat-containing raw materials in elastomeric compositions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. № 2. P. 9-16.

продукти проявляють доволі високу ефективність при використанні їх у складі деревно-полімерних композиціях, базальтопластиків, лакофарбових покриттях. Наявність в фенолоформальдегідних олігомерах залишкового фенолу призводить при виробництві композиційних матеріалів на їх основі до забруднення робочих приміщень та навколишнього середовища. Тому завданням розробки технологічних процесів є одержання фенолоформальдегідних олігомерів з низьким вмістом фенолу і придатних для отримання композиційних матеріалів різного призначення.

Проведено аналіз можливості застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної у складі еластомерних матеріалів. Встановлена стабілізуюча активність дослідних добавок в еластомерних композиціях на основі карбоцепних ненасичених каучуків. Показано, що 4,4'-дигідроксидифенілсульфон та його поліметилольна похідна можуть бути ефективно використані у складі гум для виробництва покришок при зменшенні вмісту традиційних протистарювачів. Встановлена можливість використання дослідних добавок як модифікаторів при обробленні поверхні подрібненого вулканізату, який отримано зі зношених шин. Використання модифікованого подрібненого вулканізату у складі гумових сумішей підвищує якість гум на їх основі при зниженні собівартості. При цьому можлива заміна традиційних протистарювачів без зменшення рівня властивостей готових виробів.

Проведені дослідження показали доцільність використання фосфатидного концентрату і лецитину у складі лакофарбових і гумовотехнічних матеріалів. Оптимальним є додавання до складу алкідної емалі 1,25% фосфатидного концентрату або 1,25% лецитину. Найкращі показники гуми загального призначення спостерігаються при додаванні композиції фосфатидного концентрату і лецитину в кількості 14 мас.ч. Розроблені добавки багатоцільового призначення для полімерних та еластомерних матеріалів, які дозволяють отримувати вироби з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей.

Розглянуто вплив на властивості модельних еластомерних композицій на основі бутадієн-стирольного каучуку СКС-30 АРКМ-15 модифікуючих систем на основі фенолоформальдегідних смол з аміновмісною сполукою. Встановлено поліпшення комплексу технологічних властивостей гумових сумішей та механічних властивостей вулканізаців при використанні дослідних сплавів.

Закономірності з впливу модифікаторів на комплекс властивостей еластомерних композицій можуть бути застосовані при виборі напрямку використання дослідних добавок у складі гумових сумішей промислового призначення. Надано рекомендації щодо практичного застосування подрібненого вулканізату, обробленого модифікуючими системами з використанням естерів жирних кислот, сировиною для виробництва яких є курячий жир.

Перероблення відпрацьованих гумових виробів, з подальшим використанням продуктів перероблення в рецептурах готових еластомерних виробів дозволить значно знизити вартість виготовляємої продукції. Крім того, зменшення кількості накопичених відпрацьованих гумових виробів значно покращить екологічну ситуацію в країні

АНОТАЦІЯ

Одним з напрямків покращення якості еластомерних матеріалів на теперішній час залишається модифікація еластомерної матриці, а також застосування інгредієнтів поліфункціональної дії, які здатні виконувати функції стабілізаторів, компонентів вулканізуючої групи, компатибілізаторів, тобто речовин, що підвищують сумісність в полімерних гетерогенних системах. Перспективними матеріалами можуть вважатися сполуки, які можуть використовуватися як зв'язуючі в різних за своїм складом композиційних матеріалах, а також забезпечують екологічність їх виробництва та використання. В якості модифікуючих добавок розглянуті системи з використанням сірковмісної фенолоформальдегідної смоли октофор 10S та смоли 101K разом з аміновмісною сполукою, яка отримана взаємодією етаноламінів із метиловим естером жирних кислот, сировиною був курячий жир. Дослідження проводили в модельних полімерних композиціях на основі сополімеру бутадієну та стиролу. Аналіз комплексу властивостей матеріалів показав, що ефективним є застосування 3-4 мас.ч. добавок при співвідношенні компонентів 2:1. Використання механічної суміші компонентів за ефективністю дії значно поступається добавці, яка отримана шляхом сплавлення компонентів. Показано, що при цьому суттєво підвищується динамічна витривалість гум. Встановлено значне зниження тангенсу кута механічних втрат при застосуванні композиції з використанням смоли октофор 10S, що дасть змогу зменшити теплоутворення при динамічних навантаженнях та збільшити ресурс великогабаритних виробів, наприклад, шин. Встановлені закономірності впливу

модифікаторів на комплекс властивостей еластомерних композицій можуть бути застосовані при виборі напрямку використання дослідних добавок у складі гумових сумішей промислового призначення. Встановлено, що додавання подрібненого вулканізату, обробленого модифікуючими добавками, знизило в'язкість гумових сумішей в порівнянні з використанням необробленого вулканізату, це дає змогу знизити енергоспоживання при виготовленні та переробці еластомерних композицій. Показана доцільність використання фосфатидного концентрату і лецитину у складі лакофарбових і гумовотехнічних матеріалів. Проведено аналіз можливості застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної у складі еластомерних матеріалів. Встановлена стабілізуюча активність дослідних добавок в еластомерних композиціях на основі карбоцепних ненасичених каучуків. Показано, що 4,4'-дигідроксидифенілсульфон та його поліметилольна похідна може бути ефективно використана у складі гум для виробництва покришок при зменшенні вмісту традиційних протистарювачів. Встановлена можливість використання дослідних добавок як модифікаторів при обробленні поверхні подрібненого вулканізату, який отримано зі зношених шин. Використання модифікованого подрібненого вулканізату у складі гумових сумішей підвищує якість гум на їх основі при зниженні собівартості. При цьому можлива заміна традиційних протистарювачів без зменшення рівня властивостей готових виробів. Утилізація відпрацьованих полімерних матеріалів, з подальшим використанням продуктів перероблення в рецептурах готових еластомерних та полімерних виробів дозволить значно знизити вартість виготовлюваної продукції. Крім того, зменшення кількості накопичених відпрацьованих полімерних виробів значно покращить екологічну ситуацію в країні

ЛІТЕРАТУРА

1. Голуб Л.С., Ващенко Ю.М. Актуальні питання використання подрібнених продуктів переробки вторинної сировини. Вчені записки Таврійського національного університету ім.Вернадського, Серія: Технічні науки. 2022. № 4. С. 205-210.

2. Євдокименко Н.М., Бурмістр М.В., Котов Ю.Л., Ващенко Ю.М. Полімерні суміші та композити. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2003. 223 с.

3. Кобельчук Ю.М., Ващенко Ю.М., Голуб Л.С. Застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметилольної похідної

як добавок у складі еластомерних матеріалів. Питання хімії та хімічної технології. 2021. №4. С. 66-72.

4. Vaskovsky V.E., Terekhova T.A. HPTLC of phospholipid mixtures containing phosphatidylglycerol I. High Resol Chromatogr. & S.C. 1979. V. 2. 671-672 p.

5. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С. Структурно-хімічна модифікація еластомерів. Київ : Наукова думка. 1989. 232 с.

6. Голуб Л.С., Левченко Є.П. Розробка добавок багатофункціонального призначення для полімерних матеріалів із використанням відходів олійнопереробної промисловості. Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія «Технічні науки». 2021. № 4. С. 192-199.

7. Голуб Л.С., Захаров Ю.И., Данилейко Т.В., Ващенко Ю.Н. Применение композитов на основе фенолформальдегидных смол для обработки поверхности измельченного вулканизата. Вопросы химии и химической технологии. 2004. № 2. С. 120–123.

8. Игнатенко А.С., Кутянина В.С., Терещук М.Н., Леванюк А.К., Соловьев А.В. Влияние минерального носителя на эффективность олигомерных полигуанидинов как стабилизаторов шинных резин. Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 4. С. 73-78.

9. Ващенко Ю.Н., Малый И.В., Вахненко В.В., Онищенко З.В. Применение систем стабилизаторов на основе алифатических аминов в эластомерных композициях. Промышленность СК, шин и РТИ. 1988. № 8. С. 33-35.

10. Ващенко Ю.М., Голуб Л.С., Ковтунік І.В. Аналіз можливості застосування фосфатидного концентрату у складі еластомерних матеріалів Питання хімії та хімічної технології. 2014. № 3. С. 70-75.

11. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж.С.; пер. с англ. СПб. : Научные основы и технологии. 2010. 620 с.

12. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М. : Машиностроение. 2008. 383 с.

13. Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів : Растр-7. 2015. 456 с.

14. Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Тютин В.А., Вербас В.В., Смирнов А.Г., Науменко А.П. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М. : Издательский дом «САНТ-ТМ». 2001. 400 с.

15. Ващенко Ю.Н. Основные направления создания высокопрочных дублированных резиноармированных изделий. Вопросы химии и хим. технологии. 2002. № 5. С. 38-45.

16. Голуб Л.С., Ващенко Ю.М., Голуб К.С. Аналіз застосування модифікаторів на основі фенолоформальдегідних смол для оброблення продуктів переробки відходів органічних полімерних матеріалів. Питання хімії та хімічної технології. № 3. 2013. С. 64-68.

17. Vashchenko Y.N. Analysis of the effectiveness of treating ground vulcanisate with modifiers on different equipment. International Polymer Science and Technology. 2013. № 40(3). P. 44-45.

18. Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.В. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М. : Химия. 2005. 369 с.

19. Євдокименко Н.М., Піскорський А.Ю., Гаврилюк Ю.В., Бур'ян І.В. Розробка методики оцінки параметрів геометричної фазової морфології гуми. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2009. № 4/10 (40). С. 11-14.

20. Holub L.S., Vashchenko Yu.N., Andriianova M.V. Application of modifying systems based on phenol-formaldehyde resins and products of processing of fat-containing raw materials in elastomeric compositions. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2022. № 2. P. 9-16.

Information about the author:

Holub Lesia Serhiyivna,

Candidate of Engineering Sciences,

Senior Lecturer at the Department of technologies of natural
and synthetic polymers, fats and food products

Ukrainian State University of Chemical Technology

8, Gagarina str., Dnipro, 49005, Ukraine,