

Голуб Л.С.

Український державний хіміко-технологічний університет

Левченко Є.П.

Український державний хіміко-технологічний університет

РОЗРОБКА ДОБАВОК БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ОЛІЙНОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Сьогодні в Україні гостро стоїть питання застосування в полімерних матеріалах компонентів вітчизняного виробництва. Актуальним є пошук модифікуючих добавок багатоцільового призначення з метою заміни компонентів еластомерних композицій і лакофарбових матеріалів закордонного виробництва на аналогічні продукти українського виробництва. Крім того, важливим завданням є необхідність розширення температурного діапазону та збільшення терміну експлуатації полімерних матеріалів. Одним із ефективних шляхів вирішення цього питання є використання відходів олійнопереробної промисловості. У статті розглянуто можливість використання фосфатидного концентрату, який є відходом на стадії рафінації під час виробництва соняшникової олії, у ролі термостабілізатора та диспергатора в складі полімерних та еластомерних матеріалів. Додавання фосфатидного концентрату й лецитину до складу гумових сумішей показало, що ці добавки можуть виступати не як заміна стеаринової кислоти, а і як ефективні протистаріючі добавки для захисту гум від теплового старіння. Застосування фосфатидного концентрату як активатора-диспергатора в складі гум промислового призначення, призначених для виготовлення протектора вантажних шин, показало, що заміна стеаринової кислоти дає змогу одержати гуми з комплексом властивостей, які практично не поступаються базовим. Найкращі фізико-механічні показники мають вулканізати, які містять 14 мас. ч. суміші фосфатидного концентрату з лецитином. Показано, що оптимальним умістом дослідних добавок у складі алкідної емалі є 1,25% фосфатидного концентрату або 1,25% лецитину. Особливу увагу при виготовленні лакофарбових матеріалів приділяють рівномірному розподілу частинок твердої фази в дисперсійному середовищі. Диспергування пігментів у плівкоутворюючих речовинах або розчинах є найбільш енергоємною та складною стадією виробництва лакофарбових матеріалів. З отриманих результатів видно, що зі збільшенням кількості додавання фосфатидного концентрату й лецитину ступінь перетиру зменшується. Фізико-механічні показники емалі з дослідними добавками близькі до емалі без добавок.

Ключові слова: фосфатидний концентрат, еластомерні композиції, фізико-механічні показники, термічна стабільність, диспергатор, лакофарбові матеріали.

Постановка проблеми. Проблема довговічності гумових виробів безпосередньо пов'язана зі старінням гум і відповідним цьому процесу погіршенням пружно-міцнісних та еластичних властивостей. В основі старіння гум лежать процеси хімічної та механохімічної деструкції, що протікають в об'ємі виробу. Процеси старіння щороку призводять до вилучення зі сфери активного використання десятків тисяч тонн гумових виробів [1]. Для захисту гум від старіння до складу композиції додають компоненти, які мають протистаріючі властивості.

Лакофарбові матеріали (далі – ЛФМ) являють собою композиції, здатні забезпечувати формування на захищеній поверхні покриттів із заданим комплексом фізико-механічних і декоративних властивостей. Можливість формування

шару покриття визначається полімерним плівкоутворювачем, що є основою будь-якого лакофарбового матеріалу. Для надання спеціальних декоративних та експлуатаційних властивостей до лакофарбових матеріалів додають низку функціональних добавок [2]. Особливу увагу при виготовленні лакофарбових матеріалів приділяють рівномірному розподілу частинок твердої фази в дисперсійному середовищі, для чого застосовують перетирання пігментованих ЛФМ у дисольверах і бісерних млинах. Для покращення ступеня перетиру та зменшення часу виготовлення емалей актуальним є додавання спеціальних модифікаторів – диспергаторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для встановлення можливості використання в ролі про-

тистаріючих добавок у складі еластомерних композицій досліджено 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-дигідрокінолін (ацентонаніл Н). При цьому найефективніша добавка, діафен ФП, виявляє схильність до дифузії до поверхні виробу з подальшою сублімацією з поверхні. При підвищенні температури дифузія та сублімація діафену ФП прискорюється, що є неприйнятним з огляду на потребу використання виробів з ряду еластомерних композицій в умовах підвищених температур. Необхідність розширення температурного діапазону та збільшення терміну експлуатації полімерних матеріалів потребує пошуку стабілізаторів вітчизняного виробництва, ефективних при високих температурах.

Для кращого розподілення компонентів еластомерних композицій зазвичай використовують активатори-диспергатори. У ролі диспергаторів і вторинних активаторів вулканізації широко застосовуються олеїнова, стеаринова й інші жирні кислоти. З метою пошуку альтернативних активаторів-диспергаторів розглянуто можливість застосування в складі гумових сумішей фосфатидного концентрату (далі – ФК). ФК є побічним продуктом виробництва рослинних олій (соняшникової, соєвої, ріпакової тощо) та виділяється на етапі їх очищення. При гідратації олії фосфатиди поглинають вологу й випадають в осад. Після сепарування олії відокремлені з нього фосфатидні концентрати висушують у вакуум-сушильному апараті, очищають розчиненням у гарячій рафінованій олії, відстоюють добу при 20°C і центрифугують. Фосфатиди не розчиняються у воді, а розчиняються в гарячих жирах та оліях, є хорошими емульгаторами [3]. Найважливішим складником фосфатидного концентрату є фосфоліпіди, які є структурними аналогами некаучукових компонентів натурального каучуку, що забезпечує можливість застосування ФК у складі еластомерних матеріалів. Наявність у ФК сполук, які мають поверхнево-активні властивості, дає змогу припустити можливість заміни стеаринової кислоти в складі еластомерних композицій на основі карболанцюгових 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. При взаємодії між твердою і рідкою фазами

фосфатидний концентрат діє як змочувальний і диспергуючий агент. При застосуванні в складі органорозчинних лакофарбових матеріалів фосфатидний концентрат є диспергатором, який покращує ступінь перетиру і твердість емалі [4]. Тому поставлено завдання розробити нову рецептуру алкідної емалі з використанням фосфатидного концентрату в ролі диспергатора.

Постановка завдання. Мета статті – розробити модифікуючі добавки багатоцільового призначення на основі фосфатидного концентрату й лецитину з метою заміни компонентів еластомерних композицій і лакофарбових матеріалів закордонного виробництва на аналогічні продукти українського виробництва.

Виклад основного матеріалу. Захист каучуків, а також шин і гумотехнічних виробів на їх основі від різних видів старіння до теперішнього часу є одним із першочергових завдань. Пов'язано це зі значним ростом вимог до фізико-механічних властивостей еластомерних композицій за дедалі більших температур. При переробці гумових сумішей необхідно, щоб кристалічні стабілізатори добре диспергувалися в еластомері й у певний момент проявляли високу хімічну активність як протистаріючі добавки, антиоксиданти і протистомлювачі гум. Гарна розчинність і дисперговність стабілізаторів в еластомері забезпечує високу ефективність їх дії за функціональним призначенням.

Істотно поліпшити диспергування компонентів гумових сумішей можна при використанні поверхнево-активних речовин (далі – ПАР). Поверхнево-активні речовини відіграють істотну роль у процесах приготування й переробки гумових сумішей, вони знайшли широке застосування в усіх галузях сучасної промисловості [5]. За обсягом виробництва, асортименту на світовому ринку й важливістю ПАР знаходяться на одному рівні з каучуками, наповнювачами, протистаріючими добавками та іншими інгредієнтами. Таке широке застосування ПАР зумовлено, з одного боку, успіхами в сучасній синтетичній органічній хімії, а з іншого – техніко-економічною ефективністю цих речовин.

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

Використання ПАР у складі рецептур гумових сумішей дає змогу поліпшити розподіл наповнювачів, протистаріючої групи, вулканізуючих агентів, тим самим з'являється можливість знизити

їх дозування, здешевлюючи й оптимізуючи гумові суміші. Крім цього, застосування ПАР дає змогу поліпшити технологічність гумових сумішей при виготовленні й переробці, зменшуючи енерговитрати [6].

З метою пошуку альтернативної заміни активаторів-диспергаторів розглянута можливість застосування в складі гумових сумішей фосфатидного концентрату й лецитину. Результати визначення властивостей стандартних гумових сумішей і вулканізаторів на їх основі підтвердили це припущення

(таблиця 1). Застосування ФК як активатора-диспергатора в складі гум промислового призначення, призначених для виготовлення протектора вантажних шин (на основі ненасиченого бутилового каучуку), показало, що заміна стеаринової кислоти дає змогу одержати гуми з комплексом можливостей, які практично не поступаються базовим.

Варто зазначити, що гумові суміші мають більш низьку в'язкість, що дає можливість припустити зниження енерговитрат при їх переробці.

Таблиця 1

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

Найменування гумової суміші Склад композиції досліджених добавок	T1 стеарин	T2 фосфатидний концентрат	T3 лецитин	T4 фосфатидний концентрат та лецитин
Режим вулканізації 153°C*10 хв				
Твердість, ум. од.	58	60	59	56
Еластичність, %	43	49	71	51
Умвне напруження при 300% подовження, МПа	4,14	4,86	4,85	6,02
Умвна міцність при розтягуванні, МПа	15,84	17,43	16,06	17,16
Відносне подовження при розриві, %	670	590	640	620
Режим вулканізації 153°C*20 хв				
Твердість, ум. од.	61	62	58	57
Еластичність, %	57	48	57	55
Умвне напруження при 300% подовження, МПа	5,51	2,86	6,77	6,48
Умвна міцність при розтягуванні, МПа	17,83	17,41	14,94	16,04
Відносне подовження при розриві, %	590	545	500	500
Режим вулканізації 153°C*30 хв				
Твердість, ум. од.	62	64	61	58
Еластичність, %	37	55	60	53
Умвне напруження при 300% подовження, МПа	6,26	6,16	7,87	7,61
Умвна міцність при розтягуванні, МПа	17,29	17,23	18,31	18,66
Відносне подовження при розриві, %	525	525	500	520
Випробування гум при нормальних умовах (23–25 °C)				
Режим вулканізації 153°C*20 хв				
Твердість, ум. од.	60	62	57	55
Еластичність, %	35	53	47	48
Умвне напруження при 300% подовження, МПа	7,04	7,87	9,28	8,13
Умвна 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
Випробування гум після теплового старіння 100°C*48 годин				
Твердість, ум. од.	68	63	62	58
Еластичність, %	44	60	51	48
Умвне напруження при 300% подовження, Мпа	9,93	9,54	11,63	9,45
Умвна 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

Графік залежності умовної міцності й відносного подовження при розтягуванні від виду та кількості добавок наведено на рисунку 1.

Як видно з наведених даних, при введенні композиції фосфатидного концентрату з лецитином показники умовної міцності значно вищі, ніж показники гумової суміші без добавок. При введенні фосфатидного концентрату показники майже не відрізняються від стандартної системи. Додавання лецитину в гумову суміш призводить до зниження показників порівняно зі зразками без добавок і зразками з додаванням композиції досліджених сполук.

Графік опору багаторазовим деформаціям при подовженні 200% при 25°C гумових сумішей, які

містять добавки на основі фосфатидного концентрату й лецитину, наведено на рисунку 2.

Обов'язковою умовою отримання якісних пігментованих лакофарбових матеріалів є рівномірний розподіл часток твердої фази в дисперсному середовищі. Необхідні експлуатаційні властивості покриттів, сформованих з пігментованих лакофарбових матеріалів, які досягаються за умови певною мірою дисперсності частинок пігменту й наповнювача. Диспергування пігментів у плівкоутворюючих речовинах або розчинах є найбільш енергоємною і складною стадією виробництва лакофарбових матеріалів. На її виконання витрачається 75–90% усіх енергоресурсів, що використовуються при отриманні алкідної емалі.

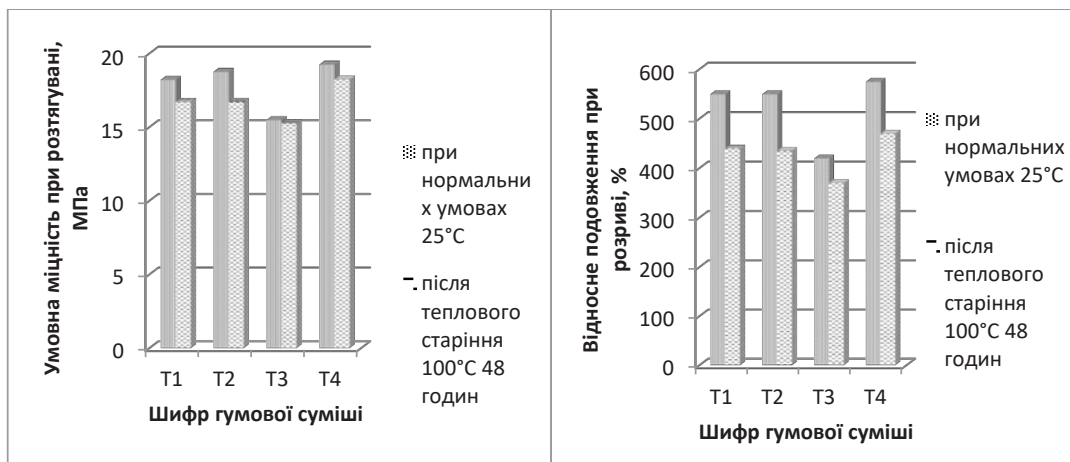


Рис. 1. Графік залежності умовної міцності й відносного подовження при розтягуванні від виду й кількості добавок

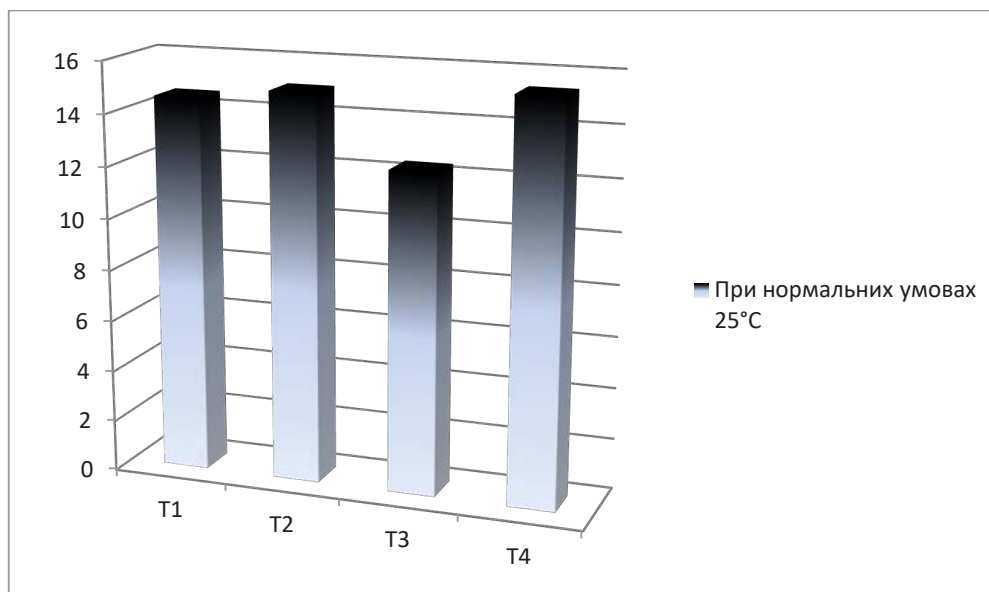


Рис. 2. Графік опору багаторазовим деформаціям при подовженні 200% при 25°C гумових сумішей, які містять добавки на основі фосфатидного концентрату й лецитину

Рецептура запропонованої алкідної емалі з добавкою фосфатидного концентрату та лецитину наведена в таблиці 2.

Таблиця 2
Рецептура алкідної емалі, яка містить у складі добавки лецитину та фосфатидного концентрату

Компоненти	Кількість	
	%	г
Лак ПФ-060	40	44
Кальцит	40	80
Уайт-спірит	14	28
Сикатив	0,5	1
TiO ₂	5	24
Пігмент	1	24
Протиплівкова добавка	0,1	0,1
Фосфатидний концентрат	0,75	1,5
	1	2
	1,25	2,5
	1,5	3
Лецитин	0,75	1,5
	1	2
	1,25	2,5
	1,5	3

В'язкість алкідної емалі без розведення розчинником з добавкою фосфатидного концентрату та лецитину наведено на рисунку 3. Як бачимо з отриманих результатів, в'язкість із додаванням фосфатидного концентрату знижується, а з додаванням лецитину підвищується. Це пов'язано з тим, що фосфатидний концентрат являє собою рідину, яка краще змішується з іншими компонентами емалі, а лецитин – тверда порошкоподібна

речовина – погано поєднується з емаллю, що призводить до неповного змішування.

Зведені показники дослідженої алкідної емалі наведені в таблиці 3.

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 ФК та лецитин при введенні до складу емалі виявляють властивості диспергатора. Твердість після 48 годин в емалей із додаванням фосфатидного концентрату знизилася, але вже після 72 годин твердість зросла. Твердість після 48 годин в емалей із додаванням лецитину не показує суттєвих змін, це спостерігається й після 72 годин. Можна зробити висновок, що добавки в емалях покращують їх властивості, а саме стійкість до фізичних та атмосферних впливів.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження показали доцільність використання фосфатидного концентрату й лецитину в 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 й лецитину в кількості 14 мас. ч. Розроблені добавки багатоцільового призначення для полімерних та еластомерних матеріалів, які дають змогу отримувати вироби з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей.

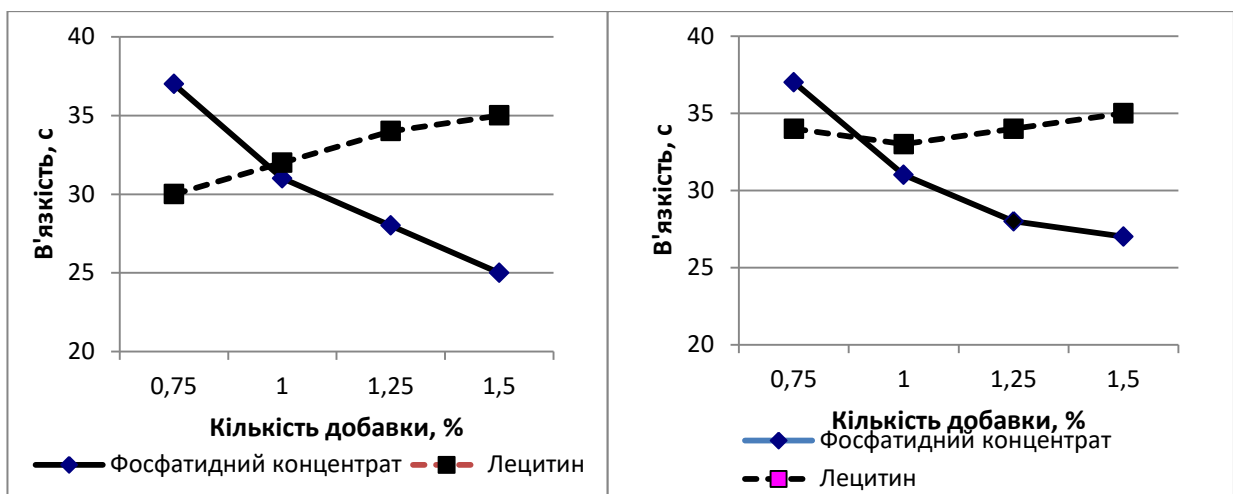


Рис. 3. Графік залежності в'язкості від виду й кількості добавок після 24 та 168 годин

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 20° 60° 85°	3,8	4,3	2,8	5,0	4,7	1,6	0,9	1,0	0,8
	27,9	30,3	27,3	74,8	32,3	16,4	8,1	8,7	8,3
	59,9	66,5	74,8	73,9	70,2	48,9	22,5	21,2	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	Перший сорт 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	Перший сорт 10	5	5	5	5	7	7	7	7

Список літератури:

1. Ващенко Ю.М., Голуб Л.С., Ковтунник І.В. Аналіз можливості застосування фосфатидного концентрату у складі еластомерних матеріалів. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. № 2. С. 72–77.
2. Рослинні воски як модифікатори властивостей еластомерних і полімерних матеріалів / Л.Л. Руднева, С.І. Бухкало, О.В. Лакіза, О.В. Черваков. *Вопросы химии и химической технологии*. 2021. № 1. С. 90–100.
3. Аспекти применения подсолнечного лецитина в пищевой промышленности / И.С. Глух, О.И. Школа, В.Е. Клочкова и др. *Наукові праці*. Ч. 2. Одеса : АСТ, 2009. Ч. 2. 179 с.
4. Vaskovsky V.E., Terekhova T.A. HPTLC of phospholipid mixtures containing phosphatidylglycerol I. *High Resol Chromatogr. & C.C.* 1979. V. 2. P. 671–672.
5. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев : Наукова думка, 1989. 232 с.
6. Солодкий В.А. Модификация свойств резин системами на основе аминов : дисс. ... канд. техн. наук / УДХТУ. 1990. С. 222.

Holub L.S., Levchenko Ye.P. DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR POLYMERIC MATERIALS USING WASTES OF OIL PROCESSING INDUSTRY

Currently in Ukraine the issue of application of domestically manufactured components in polymer compositions is acute. Development of multi-purpose modifiers to replace imported components in paints and elastomeric compositions likewise is of great importance. In addition, it is also important to expand the temperature range and increase the service life of polymer materials. These tasks can be achieved in a

number of ways, but one of the more cost effective ones is to use by-products of sunflower oil refining. This article concerns the possible use of phosphatide concentrate – a by-product of sunflower oil refining – as a heat stabilizer and dispersant in polymers and elastomeric compositions. It has been shown that phosphatide concentrate and lecithin act not only as a substitute for stearic acid, but also as effective anti-aging agents to protect rubber from thermal aging. The use of phosphatide concentrate as an activator-dispersant in the composition of industrial tires intended for the manufacture of tire treads showed that the replacement of stearic acid allows to obtain tires with a set of properties comparable to that of an original composition. The best physical and mechanical properties were displayed by vulcanizates containing 14 wt. pt. of the mixture of phosphatide concentrate with lecithin. It is shown that the optimal additives content in alkyd enamel is 1.25 wt. % phosphatide concentrate or 1.25 wt. % lecithin. Particular attention in the manufacturing process of paints and varnishes is paid to the uniform distribution of solid phase particles in the dispersion medium. Dispersion of pigments in film-forming substances or solutions is the most energy-intensive and complex stage of production of paints and varnishes. The results show that with increased additives content, the dispersion fineness increases. Physical and mechanical properties of enamel with experimental additives are close to that of enamel without additives.

Key words: *phosphatide concentrate, elastomeric compositions, physical and mechanical parameters, thermal stability, dispersant, paints and varnishes.*