

УДК 678.043+678.044

В.І. ОВЧАРОВ, І.А. КАЧКУРКІНА, Е.Д. ЛЕВЧЕНКО

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВКИ З ВІДХОДІВ НАФТОХІМІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ШИННОГО ТИПУ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено вплив добавки перліт ДФ-Zn, отриманої з відходів нафтохімії, на комплекс властивостей протекторних еластомерних композицій. Встановлено, що добавка перліт ДФ-Zn при концентрації 6,0 мас.ч. дозволяє вдвічі скоротити вміст активатора оксиду цинку та протистарювача ацетонанілу Р при збереженні високого рівня фізико-механічних показників вулканізаторів за нормальних умов випробувань та після теплового старіння.

Створення еластомерних матеріалів і технологій гумового виробництва, що відповідають сучасним експлуатаційним та екологічним вимогам, включає продовження фундаментальних і прикладних досліджень в напрямку розширення асортименту вулканізаційноактивних хімікатів. Промисловість України виготовляє лише незначну кількість з їх загального переліку. Через це стає важливим проведення пошуку альтернативних інгредієнтів. Серед таких інгредієнтів особливу увагу викликають сполуки, які отримані з відходів хімічної промисловості, оскільки їх подальше використання дозволяє частково вирішити екологічну проблему, пов'язану з утилізацією, та розширити номенклатурний перелік низьковартісних вітчизняних компонентів еластомерного виробництва [1].

Прикладом інгредієнту, отриманого з відходів нафтохімії, може бути композиційна добавка перліт ДФ-Zn. Попередніми дослідженнями, виконаними на кафедрі ХТПЕ ДВНЗ УДХТУ, встановлено її ефективність як вулканізаційноактивного компонента в модельних еластомерних композиціях на основі цис-1,4-поліізопренового та бутадієн-нітрильного каучуків [2,3]. Метою даної роботи

стало дослідження впливу добавки перліт ДФ-Zn на властивості еластомерних композицій шинного типу у складі сірчаної вулканізувальної системи.

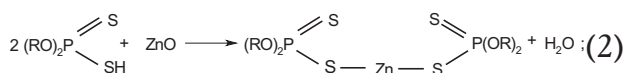
Перліт ДФ-Zn є відходом після очищення діалкілдитіофосфату цинку — основного компонента протиокиснювальної, протикорозійної та протизношувальної присадки для моторних олиф ДФ-11, від надлишку оксиду цинку при використанні в якості фільтрувального матеріалу природного алюмосилікату — перліту.

Синтез присадки ДФ-11, що є 50%-им розчином ізобутилізооктилдитіофосфату цинку в оливі, здійснюється постадійно та включає [4]:

— взаємодію ізобутилового та ізookтилового спиртів з сульфідом п'ятивалентного фосфору:



де R= —CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
—CH<sub>2</sub>—CH—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub> (співвідношення 3:1);  
— нейтралізацію кислих етерів ізобутилізооктилдитіофосфорної кислоти надлишком оксиду цинку:



- очистку отриманого ізобутилізооктилдитіофосфату цинку від надлишку вихідних реагентів;
- розчинення ізобутилізооктилдитіофосфату цинку в оливі з отриманням 50%-ого розчину.

Склад та токсико-гігієнічні характеристики добавки перліт ДФ-Zn наведені у табл. 1.

Оцінювання впливу добавки перліт ДФ-Zn (6,0 мас.ч.) на властивості протекторних еластомерних композицій для легкових шин типу Р на основі бутадієн-стирольного каучуку марки СКМС-30 АРКМ-15 (серійна — С) проводилось за двома напрямками — оцінювання ефективності в якості активатора вулканізації та в якості стабілізуючої добавки: при її додатковому введенні (П-1), при частковому або повному виключенні активатора — оксиду цинку (П-2, П-3), при частковому або повному виключенні протистарювача амінного типу — ацетонамілу Р (П-4, П-5) та одночасному частковому виключенні активатора та протистарювача (П-6) без зміни концентрації високоактивного сульфенамідного прискорювача в дослідних еластомерних композиціях (табл. 2).

Вибір функціонального призначення добавки перліт ДФ-Zn в еластомерних композиціях обумовлений наявністю в її складі оксиду цинку та діалкілдитіофосфату цинку. Перший, як відомо, є найпоширенішим неорганічним активатором сірчаної вулканізації дієнових каучуків, а діалкілдитіофосфати металів є компонентами поліфункціонального призначення, виявляючи активуючу, прискорювальну та стабілізуючу дії [5,6].

Дослідні протекторні гумові суміші виготовляли у лабораторному гумозмішувачі за двостадійною схемою. Маточну суміш на першій стадії готували протягом 5 хв при температурі 145°C та швидкості обертання роторів 40 об./хв. На другій стадії вводили компоненти активуючо-прискорювальної групи та стабілізатор, змішували протягом 3,5 хв при температурі 108°C та швидкості обертання роторів 30 об./хв.

Усі каучуки та інгредієнти відповідали діючим стандартам та ТУ. Вулканізацію зразків здійснювали у гідравлічному пресі з електрообігрівом. випробування гумових сумішей та вулканізацій здійснювали у відповідності з діючими стандартами та методиками [7,8].

Кінетичні криві процесу вулканізації дослідних протекторних еластомерних композицій при 155°C знято на віброреометрі «Монсанто» та наведено на рис. 1, результати їх обрахунку зведено у табл. 2.

Як видно, додаткове введення 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-1) зменшує мінімальний момент крутіння, збільшує максимальний момент крутіння, обумовлюючи зростання ступеня вулканізації, скорочує тривалість індукційного періоду та час досягнення оптимуму вулканізації, підвищуючи швидкість зшивання сумішей, відносно відповідних показників серійного зразка.

Часткове або повне виключення зі складу композицій оксиду цинку при наявності 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-2, П-3) несуттєво позначається на властивостях композицій.

Часткове або повне виключення зі складу композицій оксиду цинку при наявності 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-2, П-3) несуттєво позначається на властивостях композицій.

Часткове або повне виключення зі складу композицій оксиду цинку при наявності 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-2, П-3) несуттєво позначається на властивостях композицій.

Часткове або повне виключення зі складу композицій оксиду цинку при наявності 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-2, П-3) несуттєво позначається на властивостях композицій.

Таблиця 1

Характеристика композиційної добавки перліт ДФ-Zn

Показник	Величина
Зовнішній вигляд	Порошок сірого кольору
Вміст летких, мас.%, н/б	0,5
Вміст речовин, що згоряють, мас.%, у межах	17–25
Склад, мас. %: перліт	56,8
оксид цинку	28,8
ізобутилізооктилдитіофосфат цинку	14,4
Наявність токсичних властивостей: шкіряно-резорбтивна дія	не володіє
алергенна дія	володіє
кумулятивна дія	володіє слабкою здатністю до кумуляції
подрознювальна шкіру дія	спричиняє подразнювальну дію
подрознювальна слизові оболонки дія	спричиняє подразнювальну дію
загальнотоксична дія	не володіє
здатність проникати крізь непошкоджену шкіру	відсутня
Стійкість добавки у повітрі та воді:	
схильність до гідролізу та полімеризації	не володіє
здатність до утворення токсичних речовин у присутності інших речовин і факторів	не володіє
леткість	добавка не летка
окиснювальність	не володіє
Рекомендовані заходи при попаданні добавки: на шкіру	змити теплою водою з милом
на слизові оболонки очей	промийте очі великою кількістю теплої води та закрapati альбуцид

Технологічні та вулканізаційні властивості протекторних еластомерних композицій для легкових шин типу Р

Інгредієнт або показник	Шифр композиції						
	С	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5	П-6
Склад, мас.ч.							
Білила цинкові	3,0	3,0	1,5	–	3,0	3,0	1,5
Ацетонаніл Р	1,2	1,2	1,2	1,2	0,5	–	0,5
Перліт ДФ-Zn	–	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Технологічні властивості							
Пластичність, ум. од.	0,32	0,32	0,34	0,30	0,33	0,33	0,31
В'язкість за Муні при 100 <sup>0</sup> С, од. Муні	73	71	68	60	73	66	63
Когезійна міцність, МПа	0,42	0,40	0,35	0,40	0,37	0,44	0,38
Стійкість до підвулканізації при 130 <sup>0</sup> С (випробування на віскозиметрі Муні): час початку підвулканізації (t <sub>5</sub> ), хв	30	19	13	9	20	24	25
Результати реометрії при 155 <sup>0</sup> С							
Мінімальний момент крутіння (M <sub>L</sub> ), дН·м	10,2	9,9	8,9	10,9	11,1	10,8	9,9
Максимальний момент крутіння (M <sub>H</sub> ), дН·м	36,7	38,4	35,7	36,4	35,0	39,8	37,8
Відносний ступінь поперечного зшивання (ΔM), дН·м	26,5	28,5	26,8	25,5	23,9	29,0	27,9
Тривалість індукційного періоду (t <sub>s</sub> ), хв	6,0	4,4	3,8	2,6	5,5	4,2	4,2
Час досягнення оптимуму вулканізації (t <sub>C90</sub> ), хв	27,3	21,5	21,5	12,0	27,0	23,7	21,8
Швидкість вулканізації (R <sub>V</sub> ), хв <sup>-1</sup>	4,69	5,85	5,65	10,64	4,65	5,13	5,68

чається на ступені зшивання, проте скорочує тривалість індукційного періоду та час досягнення оптимуму вулканізації, підвищуючи швидкість вулканізації. Змінення цих показників для композиції без оксиду цинку (П-3) порівняно з серійним зразком складає 2 рази.

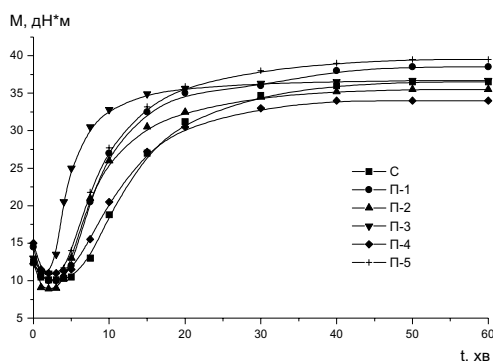


Рис. 1. Кінетичні криві процесу вулканізації дослідних протекторних еластомерних композицій при 155<sup>0</sup>С

Часткове або повне виключення зі складу композицій ацетонанілу Р (П-4, П-5) не викликає істотного змінення кінетики вулканізації (відносно серійного зразка) за моментами крутіння та ступенем вулканізації, проте наявність 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn зумовлює скорочення індукційного періоду, що взагалі є характерною особливістю процесу вулканізації дослідних композицій.

Однотиме часткове виключення оксиду цинку та ацетонанілу Р (П-6) при введенні 6,0 мас.ч. добавки ДФ-Zn супроводжується незначними зміненнями моментів крутіння, а відповідно й ступеня вулканізації, відмічено скорочення часу досягнення оптимуму вулканізації до 20%, що коре-

лює з підвищенням швидкості вулканізації до 20% (відносно кінетичних показників серійної суміші).

Аналізуючи результати визначення технологічних властивостей протекторних гумових сумішей, слід відмітити, що введення добавки перліт ДФ-Zn не впливає на пластичність та когезійну міцність, зберігаючи ці показники у межах похибки експерименту ( $\pm 10\%$ ); проте змінює в'язкість та стійкість до підвулканізації дослідних композицій відносно показників серійної суміші. З даних табл. 2 прослідковується певна закономірність: зниження в'язкості еластомерних композицій зі зменшенням вмісту оксиду цинку та постійній концентрації перліту ДФ-Zn (6,0 мас.ч.). Якщо за показником в'язкості максимальне відхилення від значення серійного зразка не перевищує 18%, то на стійкість до підвулканізації склад вулканізувальної групи має значніший вплив. Наявність композиційної добавки у сумішах суттєво знижує цей показник. Так, додаткове введення перліту ДФ-Zn (П-1) скорочує час початку підвулканізації на 35%, часткове виключення оксиду цинку при вмісті 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-2) – на 55%, повна заміна оксиду цинку на 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn (П-3) – на 70%. Менш суттєвим є змінення цього показника в сумішах, у складі яких скорочений вміст чи повністю виключений протистарювач ацетонаніл Р (скорочення часу підвулканізації не перевищує 20%). Найстійкішою до підвулканізації серед дослідних композицій є суміш з частковим скороченням вмісту відомих активатору та протистарювача (П-6), яка поступається серійному зразку лише на 15%.

Дослідження впливу тривалості вулканізації на формування фізико-механічних властивостей гум в залежності від складу вулканізувальної групи

Фізико-механічні властивості протекторних еластомерних композицій для легкових шин типу Р

Інгредієнт або показник	Шифр композиції						
	С	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5	П-6
Склад, мас.ч.							
Білила цинкові	3,0	3,0	1,5	–	3,0	3,0	1,5
Ацетонаніл Р	1,2	1,2	1,2	1,2	0,5	–	0,5
Перліт ДФ-Zn	–	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Фізико-механічні властивості гум в оптимумі вулканізації							
Умовне напруження при подовженні 300% ( $f_{300}$ ), МПа	10,8	12,4	11,2	10,9	12,0	11,8	11,6
Умовна міцність при розтягненні ( $f_p$ ), МПа	19,7	16,8	17,0	17,1	15,6	17,3	17,5
Змінення показника $f_p$ в процесі старіння <sup>1)</sup> ( $\Delta f_p$ ) (теплове повітряне старіння в режимі 120°C×12 год), %	-18,78	-17,02	-16,67	-21,18	-17,95	-20,90	-18,60
Відносне подовження ( $\epsilon$ ), %	435	425	445	485	420	440	445
Змінення показника $\epsilon$ в процесі старіння <sup>1)</sup> ( $\Delta \epsilon$ ) (теплове повітряне старіння в режимі 120°C×12 год), %	-56,19	-45,67	-51,58	-51,65	-53,57	-55,68	-49,44
Коефіцієнт теплостійкості <sup>2)</sup> при 100°C: $K_T$ ( $f_p$ ) $K_T$ ( $\epsilon$ )	0,39	0,33	0,34	0,36	0,37	0,38	0,39
	0,66	0,39	0,87	0,93	0,71	0,65	0,65
Опір до роздирання (В), кН/м	59	47	49	48	43	54	50
Твердість за Шором (Н), ум. од.	66	65	64	64	64	64	66
Еластичність за відскоком (S), %	18	18	18	19	18	19	18
Опір багаторазовим деформаціям ( $\epsilon=100\%$ , $\nu=250$ ц/хв (N), тис.ц.: н.у. 120°C×12 год	55,33	16,88	19,33	24,08	20,85	17,88	12,28
	4,58	2,15	1,08	6,35	1,33	0,83	2,38

Примітки: Змінення фізико-механічного показника в процесі старіння розраховане за формулою:  $\Delta = \frac{P_C - P}{P} \times 100\%$ , де  $P$  та  $P_C$  – фізико-механічний показник гуми відповідно до та після старіння. Коефіцієнт теплостійкості розрахований за формулою:  $K_T = \frac{P_T}{P}$ , де  $P$  та  $P_T$  – фізико-механічний показник гуми відповідно за нормальних умов та при заданій температурі.

показало, що досягнення оптимального комплексу пружньо-міцносних властивостей усіх дослідних гум з перлітом ДФ-Zn (П-1–П-6) у процесі вулканізації відбувається на 5–7 хв швидше порівняно з серійним зразком. Найкраще сполучення умовного напруження при 300% подовженні, умовної міцності при розтягненні та відносного подовження гум спостерігається в композиції зі скороченим вдвічі вмістом активатора та протистарювача (П-6).

Повний комплекс фізико-механічних властивостей дослідних протекторних гум наведений у табл. 3. Як видно, наявність композиційної добавки впливає на рівень показників властивостей. Так, усі дослідні гуми характеризуються збільшеними відносно серійного зразка умовним напруженням при 300% подовженні та зменшеною умовною міцністю при розтягненні, проте відхилення не становить більше 10%. Зі скороченням вмісту оксиду цинку відбувається зменшення умовного напруження при 300% подовженні та закономірне збільшення умовної міцності при розтягненні (П-1–П-3).

Змінення вмісту протистарювача практично не впливає на зазначені властивості гум (П-4, П-5).

За рівнем показників відносного подовження, твердості, еластичності за відскоком дослідні

гуми з 6,0 мас.ч. добавки перліт ДФ-Zn та різним вмістом активатора та протистарювача близькі до серійної протекторної композиції, проте поступаються за опором до роздирання та опором до багаторазових деформацій.

Одними з найважливіших критеріїв якості протекторних композицій є показники стирання та теплоутворення. Змінення зазначених властивостей в залежності від складу гум наведені на рис. 2, 3. Як видно, усі дослідні композиції, що вміщують 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn, характеризуються дещо зменшеними показниками стирання відносно серійної гуми. Теплоутворення гум залишається практично незмінним.

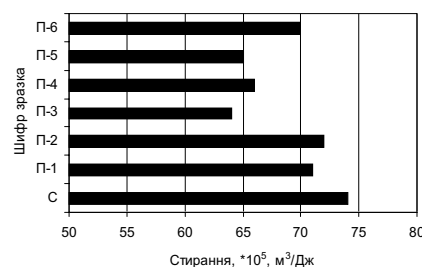


Рис. 2. Вплив композиційної добавки перліт ДФ-Zn на стирання дослідних протекторних гум

Для оцінювання стабілізуювальної дії добавки у складі протекторних еластомерних композицій

були розраховані відсоткові змінення деяких фізико-механічних показників гум у процесі старіння та коефіцієнти теплостійкості (табл. 3). Як видно, наявність добавки перліт ДФ-Zn в гумах, у складі яких скорочено вміст протистарювача чи повністю виключено його, забезпечує збереження задовільного комплексу властивостей після теплового старіння.

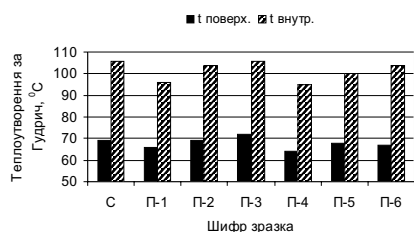


Рис. 3. Вплив композиційної добавки перліт ДФ-Zn на теплоутворення дослідних протекторних гум

В результаті експериментальних досліджень з оцінювання впливу композиційної добавки перліт ДФ-Zn на формування комплексу властивостей протекторних гумових сумішей та гум для легкових шин типу Р на основі бутадієн-стирольного каучука марки СКМС-30 АРКМ-15 встановлено, що добавка володіє вулканізаційною активністю та стабілізуючою дією. Так, процес сірчаної вулканізації протекторних еластомерних композицій перебігає при повному виключенні оксиду цинку та введенні 6,0 мас.ч. перліту ДФ-Zn, але при цьому досягається дещо погіршений комплекс властивостей композицій (П-3). Доцільною є часткова заміна активатора та протистарювача (скорочення вмісту вдвічі) з додатковим введенням композиційної добавки у кількості 6,0 мас.ч. при збереженні комплексу властивостей сумішей та гум (П-6).

Достовірність отриманих даних підтверджена статистичною обробкою результатів експериментальних досліджень з оцінюванням математичного очікування, дисперсії, середньоквадратичного відхилення, інтервальним оцінюванням для математичного очікування та дисперсії і перевіркою гіпотез для дисперсій [9].

Слід відмітити, що показники технологічних, вулканізаційних та фізико-механічних властивостей дослідних еластомерних композицій з добавкою перліт ДФ-Zn характеризуються значно меншою дисперсією та середньоквадратичним відхиленням порівняно з аналогічними характеристиками показників властивостей серійних композицій (рис. 4). Проте виконання умови  $F_p \leq F_T$  ( $1,98 < 5,77$ ) з ймовірністю  $P_e = 0,95$  та рівнем значимості  $q = 0,05$  свідчить про несуттєву різницю в показниках властивостей серійних і дослідних еластомерних композицій та належність обох масивів експериментальних даних до єдиної генеральної сукупності.

Таким чином, результати експериментальних досліджень з оцінювання впливу добавки перліт ДФ-Zn, отриманої з відходів нафтохімії, на ком-

плекс властивостей еластомерних композицій шинного типу свідчать, що добавка перліт ДФ-Zn в гумових сумішах та вулканізатах для протектору легкових шин на основі бутадієн-стирольного каучука володіє вулканізаційною активністю та стабілізуючою дією, яка при вмісті 6,0 мас.ч. дозволяє одночасно скоротити вміст активатора оксиду цинку та протистарювача амінного типу ацетонанілу Р вдвічі. Доказом стабілізуючої дії добавки є збереження високого рівня фізико-механічних показників вулканізаційних після теплового старіння, в тому числі, стирання та теплоутворення за Гудрич — особливо важливих для протекторних композицій властивостей.

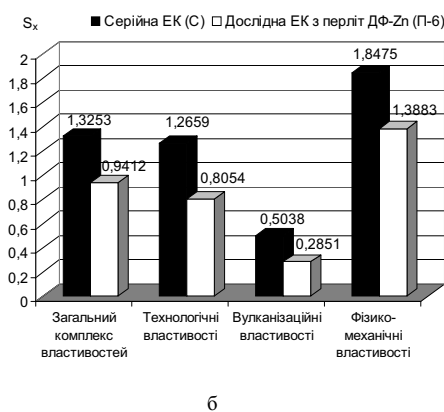
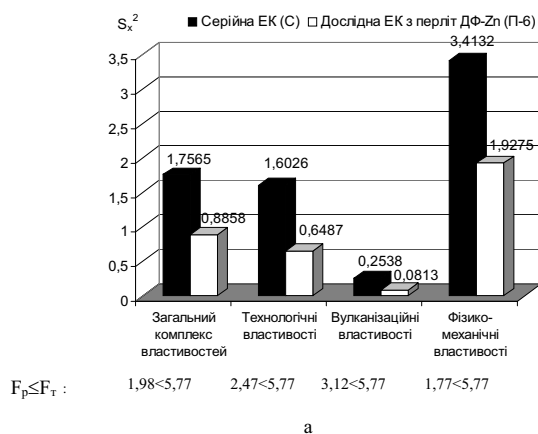


Рис. 4. Статистична обробка результатів визначення комплексу властивостей п'ятьох заправок протекторних еластомерних композицій з оцінюванням дисперсії  $S_x^2$  (а), середньоквадратичного відхилення  $S_x$  (б) та перевіркою гіпотез для дисперсій ( $F_p \leq F_T$ )

За підсумками виконаних випробувань добавка перліт ДФ-Zn може бути рекомендована для подальших досліджень в еластомерних композиціях шинного типу або для гумотехнічних виробів з метою визначення оптимальної концентрації та оптимізації складу сірчаних вулканізувальних систем для попередження підвулканізації сумішей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Маслош В.Э., Микуленко Л.И., Струбчевская Е.М. Полисульфиды металлов — перспективное сырьё для производства ингредиентов резиновых смесей // Каучук и резина. — 1996. — № 6. — С.34-37.
2. Овчаров В.И., Качкуркина И.А. Оцінювання ефективності композиційного інгредієнта з відходів нафтохімії в гумових сумішах на основі цис-1,4-поліізопрена // Вопр. химии и хим. технологии. — 2008. — № 4. — С.78-81.
3. Овчаров В.И., Качкуркина И.А. Оценка влияния композиционного ингредиента из отходов нефтепереработки на свойства смесей и вулканизатов на основе полярных бутадиеннитрильных каучуков // Вопр. химии и хим. технологии. — 2008. — № 5. — С.64-67.
4. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
5. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. — Л.: Химия, 1978. — 240 с.
6. Овчаров В.И., Шапкин А.Н., Пройчева А.Г. и др. Фосфорорганические соединения и перспективы их использования в промышленности РТИ / Тем. обзор. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. — 74 с.
7. Лабораторный практикум по технологии резины. Основные процессы резинового производства и методы их контроля. — М.: Химия, 1977. — 168 с.
8. Лабораторный практикум по технологии резины. Основные свойства резин и методы их определения. — М.: Химия, 1976. — 240 с.
9. Бондарь А.Г., Статюха Г.О. Планирование эксперимента в химической технологии. — К.: Вища шк., 1976. — 184 с.

Надійшла до редакції 22.02.2012