

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И ПАРАМЕТРЫ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ

© 2010 Г. В. Кудрина, В. В. Калмыков, Ю. Ф. Шутилин

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.09.2010 г.

Аннотация. Изучена эффективность применения в качестве технологической добавки в резиновые смеси солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. В работе представлены результаты определения физико-механических и пласто-эластических свойств, вулканизационных характеристик, а также эффективной концентрации поперечных связей резин на основе каучука СКС-30 АРК.

Ключевые слова: резиновая смесь, технологическая добавка, соли жирных кислот, вулканизат, испытания.

ВВЕДЕНИЕ

Огромное значение при создании рецептур полимерных композиций играют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Одним из самых распространенных представителей ионогенных ПАВ получены на основе насыщенных и ненасыщенных высших карбоновых кислот и их солей. В полимерной химии они используются при приготовлении и переработки резиновых смесей в качестве активаторов вулканизации, технологических добавок, обеспечивающих улучшение диспергирования и равномерное распределение всех компонентов резиновой смеси, регулирующих межфазные взаимодействия на границах раздела фаз. В результате солюбилизации ПАВ на поверхности порошкообразных ингредиентов облегчают их внедрение в каучуковую массу, повышают подвижность надмолекулярных структур и выступают в роли смазки между резиновой смесью и обрабатывающим оборудованием [1].

Характерным свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границе раздела фаз. Природа поверхности при этом радикально изменяется, и следствием этого является понижение поверхностного натяжения. Покрывая поверхность твердых тел тончайшими адсорбционными слоями, ПАВ позволяют при введении их в систему в весьма малых количествах резко изменять ход физико-химических процессов [2].

Резиновая смесь является гетерогенной системой и использование в ее составе ПАВ приводит к

изменению реологических и вулканизационных свойств, вследствие этого изменяются и некоторые свойства вулканизатов.

При введении высших жирных кислот и их солей в резиновую смесь могут изменяться ее реологические свойства, а именно вязкость и текучесть полимерных систем. Эти представители ПАВ способствуют структурной пластификации резиновой смеси, т.е. выполняют роль смазки надмолекулярных структурных компонентов за счет снижения поверхностного натяжения [3].

Одной из перспективных сырьевых баз для производства жирных кислот и их солей является использование отходов рафинации растительных масел — соапстоков, в состав которых входит до 50% жировых компонентов, значительную часть которых составляют насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Принимая во внимание то, что производство рафинированного подсолнечного масла многотоннажное, а соапсток является основным отходом при рафинации растительных масел (на его долю приходится до 91% от всех образующихся отходов масложирового производства), то его использование для получения новых технологических добавок становится перспективным направлением.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья для получения жировых компонентов использовался отход рафинации масел, образующийся на стадии нейтрализации силикатом натрия.

Таблица 1. Рецептuru резиновых смесей для испытания технологических добавок в стандартных резинах

Наименование компонентов	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
СКС-30 АРК	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Углерод технический	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Альтакс	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Белила цинковые	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеарин технический	1,5	0,5	0,5	—	—
ТС-1	—	5,0	—	8,0	—
ТС-2	—	—	5,0	—	8,0

Изучение состава соапстока, а также его основных физико-химических показателей (кислотного, бромного числа, числа омыления) позволяет сделать вывод, что основными компонентами в составе его жировой части являются глицериды и жирные кислоты — насыщенные (стеариновая) и ненасыщенные (олеиновая, линолевая) [4].

Жировая часть соапстока использовалась для двухстадийного синтеза цинковых солей жирных кислот. Полученные соли жирных кислот (технологические добавки ТС-1 и ТС-2) имеют характеристики, аналогичные промышленным образцам [4], однако двойные связи в ненасыщенных жирных кислотах могут принять участие в процессе вулканизации резин, что, в свою очередь, может ограничить их применение в качестве технологической добавки. Поэтому были проведены исследования влияния полученной технологической добавки ТС на основе соапстока на физико-механические свойства резин и концентрацию поперечных связей резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК.

Две опытных добавки шифров ТС-1, ТС-2, имеющие различный качественный состав (ТС-2 содержит в своем составе на 10 мас.д., % больше ненасыщенных жирных кислот), вводили в стандартную резиновую смесь в количестве 5 и 8 мас. ч. на 100 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука в соответствии с рецептом (табл. 1), при этом уменьшали содержание активаторов вулканизации (цинковых белил и стеарина) примерно на 30%. Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по общепринятым требованиям и вулканизовали в гидравлическом прессе.

Для получения более четких данных о влиянии ненасыщенности жирных кислот и солей на их основе на свойства резин в качестве образца сравнения использовали стандартную резиновую смесь (СТ) с традиционно применяемым в промышленности содержанием активаторов вулканизации.

Установление степени равновесного набухания вулканизатов проводили на образцах размерами 20x10x2 мм и массой около 0,3 г, которые погружали в толуол при 30 °С. Через определенный интервал времени образцы вынимали, наружную поверхность набухшего образца осушали фильтровальной бумагой и взвешивали. Исследования проводили до тех пор, пока различия в массах набухшего образца в последних трех измерениях не превышали 0,003 г, затем образец сушили и взвешивали. За результат принимали среднее показание для трех образцов [5].

Степень набухания для каждого значения времени рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_{\tau} - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_{τ} — масса образца в фиксированный момент времени, г; m_0 — масса исходного образца, г.

Оценку стойкости полимерных материалов к действию химических сред (в частности, к толуолу) проводили по методике ГОСТ 12020-72. Проницаемость толуола в образцы оценивали коэффициентом диффузии D , рассчитываемым по формуле:

$$D = \frac{0,049}{\tau_0 / \delta^2},$$

Таблица 2. Пласто-эластические свойства и вулканизационные характеристики стандартных резин с технологическими добавками

Показатели	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
Вязкость по Муни 100 °С, усл.ед.	50	44	46	47	49
Реометрия Монсанто 190 °С:					
M_{\min} , Н·м	4,9	4,0	4,8	4,0	4,2
M_{\max} , Н·м	41,2	36,9	40,5	36,0	35,5
M_{90} , Н·м	37,6	33,6	37,3	32,8	32,4
Время начала вулканизации τ_s , мин	1,2	1,4	1,1	1,4	1,5
Время достижения оптимума вулканизации τ_{90} , мин	3,3	4,2	3,3	3,7	3,1
Скорость вулканизации v_c , мин ⁻¹	47,6	35,7	48,6	36,3	49,5

где τ_0 — время, за которое произошло увеличение массы образца до $m_{\max}/2$, с; m_{\max} — масса испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии, г; δ — толщина образца, см.

Все испытания по определению прочностных свойств образцов проводили по методике ГОСТ 29088-91 (ISO 1798-83). Твердость вулканизатов определяли способом Шора по ГОСТ 24621-91 (ISO 868). Эластичность по отскоку проводили на маятниковом упругомере УМР-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов пласто-эластических свойств резиновых смесей показал, что в присутствии добавок снижается вязкость резиновых смесей, что обуславливает лучшую их обрабатываемость на технологическом оборудовании. Данные вулканометрических испытаний (показатели минимального M_{\min} и максимального M_{\max} крутящих моментов) хорошо согласуются с показателями вязкости (табл. 2).

Введение исследуемых добавок в стандартную резиновую смесь на основе бутадиен-стирольного каучука с частичным замещением активаторов вулканизации (цинковых белил и стеарина) влияет и на физико-механические показатели вулканизатов (табл. 3).

Результаты испытаний показывают некоторое снижение модулей и условной прочности при растяжении. Значения относительного удлинения находятся на уровне стандартного. Твердость по

Шору А и эластичность по отскоку несколько меньше соответствующего показателя стандартного образца.

Как видно из приведенных данных, резиновые смеси и их вулканизаты, содержащие соли металлов жирных кислот, характеризуются вязкостью, вулканизационными характеристиками резиновых смесей и физико-механическими показателями на уровне резин приготовленных по стандартной рецептуре. Исследования показали, что содержание ненасыщенных жирных кислот в технологической добавке ТС не оказывает заметного влияния на снижение прочностных свойств вулканизованных резин, а некоторые свойства образца 2 (добавка ТС-2) несколько превосходят аналогичные у стандартного образца. Так, например, время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации ниже, чем для стандартного образца резины. Наблюдается общая тенденция: при увеличении дозировок добавок с 5 м.ч. до 8 м. ч. на 100 м.ч. каучука снижаются модули условного напряжения и относительное удлинение, а вулканизационные характеристики (скорость вулканизации и время достижения оптимума вулканизации) возрастают. Такое действие характерно для ускорителя вулканизации, т. е. соли жирных кислот на основе соапстока очевидно проявляют активность на межфазных границах.

Для полученных вулканизатов методом равновесного набухания в толуоле была определена плотность химически связанных цепей полимер-

ной сетки. Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и дает информацию о густоте пространственной сетки полимера [6].

На основании полученных данных были построены зависимости степени набухания от времени $\alpha = f(\tau)$ (рис. 1).

С целью подтверждения проявления межфазного взаимодействия малых добавок солей жирных

кислот исследовали кинетику набухания вулканизатов, которое оценивали по равновесной степени набухания (α_{\max}) и константе скорости набухания образцов (k , мин^{-1}) вулканизатов. Для определения констант скорости набухания определены зависимости $\lg(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})$ от времени τ (табл. 4).

Исследования показали, что наиболее интенсивно процесс набухания в толуоле происходит для образцов 3 и 4, что говорит о частичной пластификации вулканизированной смеси и снижении межмо-

Таблица 3. Физико-механические показатели стандартных резин с технологическими добавками

Показатели	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	3,2	3,0	2,9	2,7	2,8
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	7,5	7,5	7,6	6,8	6,9
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,7	10,8	9,8	10,3	10,1
Условная прочность при растяжении, МПа	11,7	11,8	10,8	10,5	10,6
Относительное удлинение, %	334	354	367	344	345
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	60	59	59	57
Эластичность по отскоку, %	34	31	33	32	33

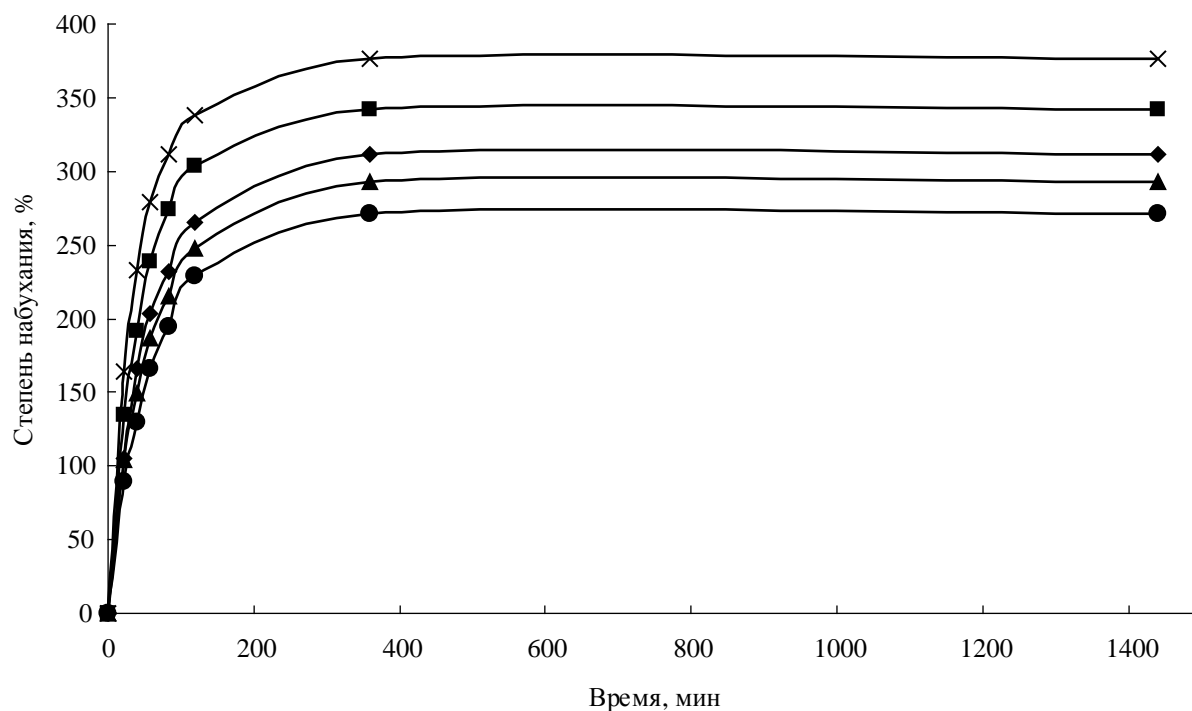


Рис. 1. Зависимость степени набухания от времени для стандартной резиновой композиции (СТ) и резиновых композиций на основе технологических добавок (1—4)

Таблица 4. Закономерности процесса набухания для резиновых вулканизатов

Шифры резиновых смесей	Кинетическое уравнение	Константа скорости набухания, k , мин ⁻¹	Концентрация поперечных связей вулканизатов, см ⁻³	Коэффициент диффузии, см ² /с
СТ	$y = -0,0066x + 2,415$	0,0066	$94,0 \cdot 10^{18}$	$2,021 \cdot 10^{-8}$
1	$y = -0,0080x + 2,5062$	0,0080	$87,7 \cdot 10^{18}$	$2,225 \cdot 10^{-8}$
2	$y = -0,0064x + 2,4506$	0,0064	$95,9 \cdot 10^{18}$	$1,853 \cdot 10^{-8}$
3	$y = -0,0067x + 2,4333$	0,0067	$92,2 \cdot 10^{18}$	$2,205 \cdot 10^{-8}$
4	$y = -0,0082x + 2,5249$	0,0082	$84,9 \cdot 10^{18}$	$2,292 \cdot 10^{-8}$

лекулярного взаимодействия. Вместе с тем, для образца 4 характерно увеличение скорости вулканизации, что можно объяснить большим содержанием в технологической добавке ненасыщенных жирных кислот.

При содержании солей жирных кислот (добавка ТС-2) на уровне 5 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука (образец 2) выявлено, что равновесная степень набухания α_{\max} и константа скорости набухания наименьшие. С увеличением дозировок технологических добавок ТС-1 и ТС-2 с 5 м.ч. до 8 м.ч. наблюдается увеличение степени набухания.

Расчет структурных параметров трехмерных сеток по результатам измерения равновесного набухания вулканизатов основан на теоретических работах Флори и Ренера [7]. При набухании трехмерной сетки происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смешения молекул полимера и растворителя. Значительному набуханию вулканизата препятствуют химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом. Поэтому объем набухающей сетки стабилизируется, когда осмотическое давление, раздвигающее цепи, уравновешивается упругой силой деформации сетки [8].

Результаты расчетов эффективной концентрации поперечных связей полимерной сетки исследуемых вулканизированных образцов, а также их проницаемости представлены в табл. 4.

Отмечается положительное влияние добавки ТС-2 в количестве 5 м.ч. (образец 2) на снижение диффузионных процессов в отличие от стандартного образца резины, что подтверждается и значениями эффективной концентрации поперечных связей, с увеличением последней уменьшается и диффузия растворителя в вулканизате.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что физико-химические и вулканизационные свойства резин, а также концентрация поперечных связей вулканизатов с использованием солей жирных кислот на основе отхода рафинации масел находятся на уровне резин с традиционно используемыми активаторами вулканизации (стеарином и оксидом цинка). Полученные результаты позволяют рекомендовать отход масло-жировой промышленности в качестве сырья для получения солей жирных кислот, используемых при производстве полимерных композиций.

Отмечено действие солей ненасыщенных жирных кислот характерное для ускорителей вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Инсарова Г. В.* Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 49 с.
2. *Гришин Б. С., Ельшевская Е. А., Писаренко Т. И.* // ЦНИИТЭнефтехим. 1987. 56 с.
3. *Козлов П. В., Папков С. П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
4. *Кудрина Г. В., Енютина М. В., Пояркова Т. Н. и др.* // Материалы 7 Всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука — региону». Вологда: ВоГТУ, 2009. Т. 1. С. 280—282.
5. *Аверко-Антонович И. Ю.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. 2002. 605 с.
6. *Кабанов В. А.* Практикум по высокомолекулярным соединениям. М. 1985. 224 с.
7. *Каргин В. А.* Энциклопедия полимеров. М.: Химия, 1974. Т. 1. 609 с.
8. *Донцов А. А.* Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (8920) 4191525, e-mail: galinavk1@yandex.ru

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499226.

Шутилин Юрий Федорович — профессор кафедры переработки пластмасс и эластомеров Воронежской государственной технологической академии.

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology of the Voronezh State Technological Academy; tel.: (8920) 4191525, e-mail: galinavk1@yandex.ru

Kalmykov Viktor V. — senior lecturer of chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499226.

Shutilin Yuriy F. — professor, the chief of processing of plastics and elastomers department of Voronezh State Technological Academy.