

М. М. Файзутдинов, М. Е. Цыганова, А. П. Рахматуллина,
А. Г. Лиакумович

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ШИННЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: технологические активные добавки, фосфолипидный концентрат, стеариновая и олеиновая кислоты, резиновая смесь.

Осуществлен синтез технологических активных добавок и рассмотрено их применение в шинах. Представлены физико-химические свойства синтезированных добавок, вулканизационные характеристики резиновых смесей и упруго-прочностные свойства их вулканизатов.

Keywords: technological active additives, phospholipid concentrate, stearic and oleic acids, rubber mix.

The synthesis and application of technological active additives was considered. The physical/chemical properties of the synthesized additives, cure characteristics, elastic and strength properties of rubber mixes was presented.

Проблемы смешения и перерабатываемости за длинную историю резиновой промышленности были и остаются предметом постоянных дискуссий. Эти задачи решаются за счет использования технологических активных добавок (ТАД), которые способствуют улучшению степени диспергирования наполнителей; уменьшению энергозатрат и времени на смешение; улучшению обработки резиновых смесей на вальцах, их шприцуемости и каландруемости; снижению теплообразования при их изготовлении и переработке [1].

Ранее были разработаны технологические активные добавки ЦАД-1 – цинковые соли смеси предельной (стеариновой) и непредельной (олеиновой) кислот в соотношении 40:60 %, мас., соответственно, которые с 2006 г. применяются в ОАО «Нижнекамскшина» в рецептуре протектора грузовых шин [2-4]. Технологическая активная добавка «ЦАД-1» удовлетворяет следующим требованиям (ТУ № 2432-003-74584703-2006), представленным в табл.1.

Таблица 1 - Требования к технологической активной добавке «ЦАД-1»

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Кусочки, чешуйки, пластинки от белого до коричневого цвета
Массовая доля Zn, %, не менее	2,5
Массовая доля золы, %, не более	40,0
Температура каплепадения, °С, в пределах	90-105
Массовая доля летучих, %, не более	1,0

С целью снижения себестоимости и расширения ассортимента отечественных технологических добавок при сохранении на высоком уровне эффективности их действия в данной работе нами было предложено использовать при синтезе ТАД фосфолипидный концентрат (ФЛК) – побочный продукт масложировых производств.

Фосфолипидный концентрат – товарный продукт, содержащий различные триглицериды высших жирных кислот и фосфолипиды. К фосфолипидам относятся лецитины и кефалины, фосфатидные кислоты, фосфосерины [5]. В [6-7] было установлено, что в состав фосфолипидного концентрата производства ОАО «Казанский жировой комбинат» входят, преимущественно, ненасыщенные жирные кислоты – олеиновая и линолевая – и их эфиры (табл.2). Поэтому данный продукт может служить в качестве сырья для синтеза ТАД – карбоксилатов металлов. Кроме того, фосфолипидный концентрат в качестве модификатора синтетического полиизопрена улучшает ряд показателей резин и вулканизатов [7-9].

Таблица 2 – Хроматографический состав фосфолипидного концентрата [7]

Компоненты	Содержание, % мас.
Метиловый эфир пальмитиновой кислоты	2,61
Пальмитиновая кислота	2,62
Метиловый эфир линолевой кислоты	7,98
Метиловый эфир олеиновой кислоты (цис-)	32,86
Метиловый эфир олеиновой кислоты (транс-)	2,58
Линолевая кислота	7,48
Олеиновая кислота (цис-)	42,12
Олеиновая кислота (транс-)	1,15
Метиловый эфир пальмитолеиновой кислоты	0,60

Синтез ТАД осуществляли одностадийным способом в расплаве по известным методикам [10-11]. При получении ТАД в качестве исходного сырья использована установленная ранее оптимальная смесь стеариновой и олеиновой кислот (40:60 % мас., соответственно) [2-4]. В данном исследовании количество предельной стеариновой кислоты оставляли прежним, а часть непредельной олеиновой кислоты заменяли на ФЛК в соотношении (60-0)÷(0-60) % мас., соответственно. Полученные ТАД пред-

ставляют собой порошки светло-коричневого цвета. Увеличение дозировки ФЛК при синтезе ТАД вплоть до полной замены стеариновой (Ст) и олеиновой (Ол) кислот не позволяет получить продукты с удовлетворительной товарной формой. Они, как правило, представляют собой смолоподобные липкие массы. У синтезированных добавок определены некоторые показатели (табл. 3, рис. 1).

Таблица 3 – Показатели полученных ТАД, содержащих фосфолипидный концентрат (ФЛК)

Наименование показателей	Ст : Ол : ФЛК, % мас.				
	40:60:0 (контроль)	40:50:10	40:40:20	40:30:30	40:0:60
Массовая доля золы, %	27,8	27,3	27,7	27,5	27,4
Массовая доля летучих, %	0,6	0,1	0,3	0,2	0,1

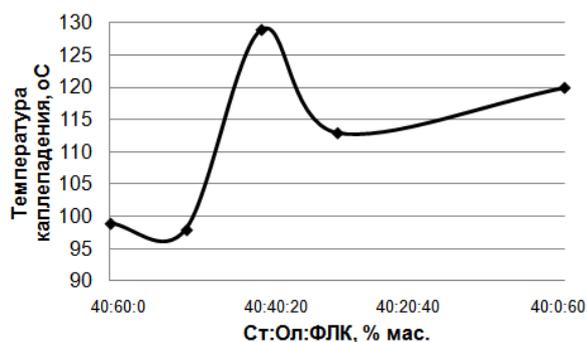


Рис. 1 - Зависимость температуры каплепадения от соотношения стеариновой кислоты, олеиновой кислоты и фосфолипидного концентрата, соответственно

Из полученных результатов можно сделать вывод, что все синтезированные ТАД по содержанию золы и летучих веществ (табл.3) удовлетворяют требованиям ТУ № 2432-003-74584703-2006, а по температуре каплепадения (рис.1) требованиям ТУ удовлетворяют добавки, полученные в области соотношений стеариновой, олеиновой кислот и фосфолипидного концентрата, равном 40:50:10, % мас., соответственно.

Синтезированные ТАД были испытаны в рецептуре резиновых смесей для протектора легковых шин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15.

Анализ кинетики вулканизации показал, что в ТАД на основе стеариновой, олеиновой кислот и фосфолипидного концентрата в соотношении 40:50:10, % мас., соответственно, наблюдается сокращение оптимального времени вулканизации ($t_{c(90)}$) по сравнению с аналогичным показателем для резин с другим соотношением исходных ингредиентов в ТАД (табл. 4).

Таблица 4 - Вулканизационные характеристики резиновых смесей (СКМС-30 АРКМ-15), содержащих ТАД на основе Ст, Ол кислот и ФЛК при различных соотношениях

ТАД, полученные при Ст : Ол : ФЛК, % мас.	M_L	M_H	t_s	$t_{c(90)}$
	дН·м		мин.	
40:60:0	39,5	53,0	3,75	22,50
40:50:10	33,2	47,0	2,25	17,00
40:40:20	36,6	44,3	3,00	23,75
40:30:30	36,0	41,5	3,25	25,00
40:0:60	36,0	56,0	1,75	23,25

M_L - минимальный крутящий момент, M_H - максимальный крутящий момент, t_s - время начала вулканизации, $t_{c(90)}$ - оптимальное время вулканизации.

Упруго-прочностные свойства резин, содержащих синтезированные ТАД, представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Упруго-прочностные свойства резиновых смесей и их вулканизатов для шинных резин, содержащих ТАД на основе Ст, Ол кислот и ФЛК при различных соотношениях

Наименование показателей *	ТАД, полученные при Ст : Ол : ФЛК, % мас.				
	40:60:0	40:50:10	40:40:20	40:30:30	40:0:60
f_p , МПа	14,6	15,3	13,9	14,2	14,5
s_p , %	460	450	420	410	425
σ , кН/м	36	39	30	33	34

* f_p - Условная прочность при растяжении, s_p - относительное удлинение при разрыве, σ - сопротивление раздиру.

В результате исследований выбран оптимальный состав ТАД, полученный при Ст : Ол : ФЛК в соотношении 40:50:10 % мас., соответственно, который показывает наилучшие результаты по влиянию на вулканизационные свойства резиновых смесей и физико-механические показатели их вулканизатов.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования фосфолипидного концентрата для синтеза технологических добавок для шинных резин. Частичная замена дорогостоящей на сегодняшний день олеиновой кислоты на данный вид сырья позволит снизить себестоимость ТАД, а

также расширить ассортимент предлагаемых отечественными производителями ТАД.

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно – педагогические кадры инновационной России» ГК 16.740.11.0475. на 2009-2013.

Литература

1. *Гришин, Б.С.* Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч.1 / Б.С. Гришин. – Казань, КГТУ, 2010. – 506 с.
2. *Рахматуллина, А.П.* Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой, олеиновой кислот и их смесей / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Ц.Б. Портной, А.Г. Ликумович, Е.Г. Мохнаткина, Р.И. Ильясов // *Каучук и резина.* - 2004. - №2. - С. 31-34.
3. *Рахматуллина, А.П.* Композиции на основе олеохимических поверхностно-активных веществ в технологиях синтеза и переработки карбоцепных эластомеров: дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.06 / А.П. Рахматуллина. – Казань: КГТУ, 2009. – 309 с.
4. *Рахматуллина, А.П.* Композиции на основе стеаратов и олеатов цинка – технологические активные добавки для резиновых смесей / А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, О.Г. Мохнаткина // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2010. - № 10. - С.676-679.
5. *Тютюнников, Б.Н.* Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – 3-е изд., перераб. и доп. - М.:– Колос, 1992. – 448 с.
6. *Цыганова, М.Е.* Исследование состава фосфолипидного концентрата - модификатора полиизопрена / М.Е. Цыганова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Е.Э. Потапов, Г.С. Степанова // *Фундаментальные исследования.* - 2011. - № 12. - С. 187-193.
7. *Цыганова, М.Е.* Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / М.Е. Цыганова. - Казань: КНИТУ, 2012. - 146с.
8. *Цыганова, М.Е.* Диспергирование технического углерода в резиновых смесях под влиянием фосфолипидного концентрата / М.Е. Цыганова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Е.Э. Потапов // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2011. - № 4. - С. 105-109.
9. *Цыганова, М.Е.* Оценка совместимости синтетического полиизопрена с фосфолипидами / М.Е. Цыганова, Т.М. Богачева, Н.Е. Цыганов, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2011. - №.18. - С.116-124.
10. *Седов, И.В.* Карбоксилаты переходных металлов – получение, свойства и применение / И.В. Седов [и др]. – Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2006. – 38 с.
11. *Горбунов, Б.Н.* Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981.- 368 с.

© **М. М. Файзутдинов** – магистр КНИТУ; **М. Е. Цыганова** – асс. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, tsiganovamarina@mail.ru; **А. П. Рахматуллина** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, rag-al@yandex.ru; **А. Г. Ликумович** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, liakumovich@mail.ru.