

УДК 665.366

*Л.Л. Руднєва<sup>a</sup>, С.І. Бухкало<sup>b</sup>, О.В. Лакіза<sup>a</sup>, О.В. Черваков<sup>a</sup>*

## РОСЛИННІ ВОСКИ ЯК МОДИФІКАТОРИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛАСТОМЕРНИХ І ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

<sup>a</sup> ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

<sup>b</sup> НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

У роботі розглянуто можливості комплексного використання восків рослинного походження як модифікаторів фізико-механічних і поверхневих властивостей еластомерних та полімерних матеріалів. Воски, які вилучені з відходів рослинної сировини за наведеними у роботі механізмами екстракції, вводили до складу гумових сумішей для виготовлення боковин легкових шин і до складу пігментованих лакофарбових матеріалів як диспергуючі добавки. Введення воску, вилученого з відходів переробки насіння соняшника, до складу суміші серійної гуми не погіршує їх технологічних характеристик та фізико-механічних властивостей еластомерних матеріалів на їх основі. Доведено, що воски здатні забезпечувати захист еластомерних композицій від атмосферного старіння. Показана можливість використання восків як диспергаторів при одержанні пігментованих лакофарбових матеріалів. Використання восків дозволяє скоротити час диспергування неорганічних пігментів та отримувати покриття з підвищеним рівнем відносної твердості.

**Ключові слова:** соняшникове лушпиння, віск, гумові суміші, еластомерні композиції, пігменти, лакофарбові матеріали, блиск, твердість.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-134-1-90-100

### **Вступ**

У сучасному виробництві олій і жирів відбуваються суттєві структурні зміни, спрямовані на інтенсифікацію виробництва і максимальне використання відходів олієжирової галузі агропромислового комплексу України. В процесі перероблення олійної сировини, особливо соняшника, на стадіях шеретування насіння і під час рафінації олії на стадії виморожування восків утворюються відходи, що не знаходять подальшого застосування.

Насьогодні світова потреба у восках різної природи перевищує 1 млн. т на рік та безперервно зростає. Сировинні ресурси натуральних восків тваринного походження, таких як бджолиний та вовняний, незначні. Економічними умовами України сильно обмежена можливість імпорту восків рослинного походження таких як пальмовий, карнаубський, японський воски та віск цукрової тростини. У той же час досягнення вітчизняної селекції соняшника, зорієнтовані на високу олійність, показали зростання частки ліпідів в лушпинні (плодовій оболонці) в 10–15

раз порівняно з насінням старих сортів; змінилися також і структурно-механічні властивості оболонок насіння, що викликало певні технологічні ускладнення під час переробки соняшника і одержання прозорої соняшникової олії у відповідності до вимог стандарту. Вказані причини зумовили впровадження додаткової операції виморожування, в процесі якої із олії висаджується, а потім відділяється твердий осад. Виморожений осад – це ще одне перспективне джерело отримання соняшникового воску, вміст якого складає до 28% від маси осаду.

Зі збільшенням обсягів готової продукції (соняшникової олії) пропорційно збільшуються обсяги відходів виробництва, зокрема, в олійних комплексах за вказаний період виробництво лушпиння збільшилася в 7 разів.

Воски знаходять широке застосування для потреб медичної, косметичної, електротехнічної, паперової промисловості [1], а також у виробництві низки продуктів військово-технічного та космічного призначення, продукції шинної, гумовотехнічної та лакофарбової промисловостей [3].

Метою роботи є наукове обґрунтування технології вилучення та застосування восків, одержаних із вторинних продуктів олійно-жирової галузі – соняшникового лушпиння, що забезпечить підвищення рентабельності виробництва за рахунок отримання товарного продукту. Для досягнення зазначененої мети поставлено такі задачі: на основі аналізу літературних даних сформулювати робочу гіпотезу про можливість отримання товарного продукту – восків з вторинних продуктів за допомогою екстракції розчинниками; проаналізувати виділені воски за всіма показниками, а також розглянути можливості їх практичного застосування за вищевказаними напрямками.

#### *Методика експерименту, результати та обговорення*

Функціональна схема дослідження технологічних параметрів складається з виконання наступних стадій:

1) Перевірка принципової можливості вилучення восків екстрагуванням з соняшникового лушпиння.

2) Встановлення виходу восків в залежності від тривалості проведення екстракції; встановлення виходу восків в залежності від співвідношення розчинник:лушпиння; встановлення виходу восків в залежності від температури кристалізації місцели.

3) Визначення раціональних технологічних параметрів екстрагування методом зрошення органічним розчинником.

4) Визначення якісних показників восків соняшникового лушпиння.

5) Розробка технології застосування восків соняшникового лушпиння для гумовотехнічної та лакофарбової галузей промисловості.

Складовою частиною процесу екстракції воску з лушпиння соняшника є десорбція, яка відбувається в клітинах при проникненні екстрагента. Екстрактивні речовини в клітинах знаходяться в адсорбованому стані, тобто вони міцно пов'язані силами адсорбції з внутрішньоклітинним вмістом, а екстрагент доляє ці сили і десорбує цільові речовини.

У процесі екстракції рослинна сировина і екстрагент розділені клітинною перегородкою, яка для свіжої сировини має пристінний шар протоплазми і робить оболонку напівпроникною (вона проникна для екстрагента і непроникна для речовин, які містяться в клітині). Поглинання живої клітини екстрагента є процесом осмосу, і вилучення речовин з клітини при цьому не спостерігається. Клітина висушеної сиро-

вини внаслідок загибелі протоплазми втрачає напівпроникність і набуває властивостей пористої перегородки, а характер дифузії через неї – це процес діалізу, який в даному випадку можна вважати також процесом внутрішньої дифузії, оскільки він відбувається всередині частинок сировини. Складовою частиною процесу екстракції є десорбція, яка відбувається в клітинах при проникненні екстрагента. Екстрактивні речовини в клітинах знаходяться в адсорбованому стані, тобто екстрагент доляє сили адсорбції з внутрішньоклітинним вмістом, і речовини десорбуються. Технологічні стадії процесу екстракції мають наступні складові:

1. Екстрагент проникає в подрібнену сировину і по міжклітинних каналах досягає поверхні клітини, а далі через просту клітинну оболонку надходить всередину клітини.

2. Екстрактивні речовини розчиняються в екстрагенті всередині клітини після процесу десорбції.

3. За рахунок різниці концентрацій починається діаліз – перехід речовин з клітини через клітинну перегородку.

4. В результаті діалізу на поверхні рослинної сировини утворюється нерухомий дифузний шар, в якому відбувається молекулярна дифузія. Товщина шару різна і залежить від швидкості руху екстрагента відносно сировини, при цьому дифузійний шар чинить опір процесу екстракції речовини внаслідок уповільнення виходу речовин з сировини.

5. Екстрактивні речовини, подолавши дифузійний шар, розподіляються по всьому об'єму екстрагента за законами вільної конвективної дифузії.

Загальні стадії промислового процесу екстракції можна поділити за функціональною схемою: 1) підготовчі; 2) основні (приведення в контакт діючих фаз; організація відносного руху фаз в обсязі апарату; організація переміщення контактуючих фаз уздовж апарату; вивантаження діючих фаз; первинна обробка екстракту; первинна обробка відпрацьованої сировини); 3) заключні.

#### *Визначення якісних показників восків соняшникового лушпиння*

Досліджували зразок середньої проби соняшникового лушпиння з метою подальшого визначення загальної функціональної схеми виробництва. Воски в основному локалізовані в оболонці насіння і в процесі добування переходят в олію. Вміст восків в оболонці коливається від 0,01 до 0,3%.

Ліпідні залишки соняшникового лушпиння в умовах хімічної лабораторії виділяли методом перколяції. Установка, використана для проведення експерименту за цим методом, показана на рис. 1.

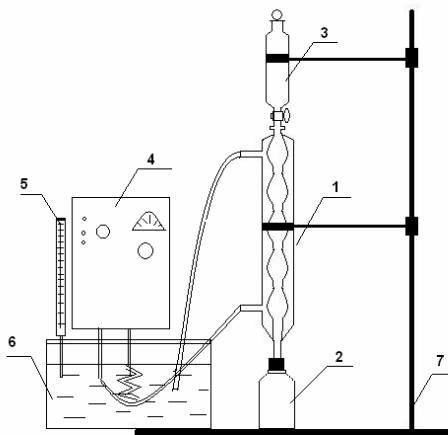


Рис. 1. Лабораторна установка для виділення восків соняшникового лушпиння перколяційним методом:

- 1 – холодильник;
- 2 – склянка для збору місцели;
- 3 – крапельна воронка з розчинником;
- 4 – термостат;
- 5 – термометр;
- 6 – резервуар для циркуляції води;
- 7 – штатив

Відповідно до перколяційного методу належку соняшникового лушпиння (блізько 20 г, не дроблену) засипають у холодильник. Набиваючи, щільно притискають, аби сировина якомога краще в подальшому просякла розчинником. Приєднують до холодильника термостат з термометром, який встановлюють у режим циркуляції води при  $T_b=56^\circ\text{C}$ . Така температура достатня аби обігріти сировину та уникнути закипання розчинника (гексану). Витримують у такому стані 1 годину. За цей час лушпиння повністю прогріється, що дозволить більш повно вилучити воски з нього. Приєднують крапельну воронку, яка попередньо заповнена розрахованим об'ємом розчинника. Встановлюють швидкість краплепадіння на необхідному рівні. Контролюють час початку екстракції. Початком екстракції вважають час, коли стовпчик лушпиння повністю змочився розчинником, і перша крапля його потрапила у склянку.

Екстракцію проводили при температурі 54–57°C протягом 4 год. Після закінчення процесу екстракції отриману місцелу відфільтровували через фільтрувальний папір в гарячому стані для очищення від сміттєвих домішок. Далі виконували кристалізацію восків з місцели при темпе-

ратурі 4–8°C протягом 4 год. Отримані кристали воску відокремлювали за допомогою фільтрувального паперу та підсушували.

Як розчинник використовували гексан (найбільш вживаний в олієекстракційній промисловості). Характеристика гексану наведена в табл. 1.

Таблиця 1  
Характеристика гексану

Показник	Значення
Масова доля основної речовини, %	>98,2
Густина при 20°C, г/см³	0,6597
Температура кипіння (при 760 мм рт. ст.), °C	68,7
Температура самозаймання, °C	240
Температура плавлення, °C	-95
Межі вибуховості, %	1,1–7,5
Клас небезпеки	ІІА-Т3

Хімічні та фізико-хімічні показники вихідної сировини (соняшникове лушпиння) визначали за стандартними методиками (визначення кількості ліпідної частини методом екстракції).

Відомо, що воски – це складні ефери вищих жирних кислот і вищих одноатомних або двоатомних спиртів з числом вуглецевих атомів, наприклад для бджолиного воску від C<sub>34</sub> до C<sub>54</sub>. У восках міститься велика кількість різних речовин, яка у деяких з них досягає 300. Детальне визначення їх складу достатньо складно. У зв'язку з цим їх якісний склад в основному характеризують різними хімічними показниками. В табл. 2 показані порівняльні хімічні та фізико-хімічні показники якості вилученого нами по оптимізованій технології зразків воску соняшникового лушпиння (ВСЛ) та комерційних – карнаубського (КВ) та бджолиного (БВ) восків, які визначали за стандартними методиками: визначення кислотного числа (КЧ), йодного числа (ЙЧ), ефірного числа (ЕЧ); температури плавлення ( $T_{pl}$ ) та кристалізації ( $T_{kp}$ ), показника заломлення (ПЗ), метод газорідинної хроматографії, метод ІЧ-спектроскопії [4–7].

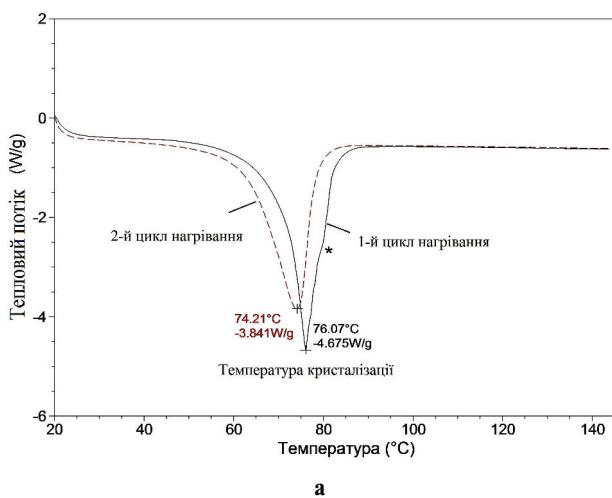
Дослідження кристалічної структури ВСЛ проводили за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Метод ДСК дозволяє встановлювати вплив на фазові переходи восків в процесі їх нагрівання та охолодження.

За даними ДСК аналізу (рис. 2) видно, що ВСЛ, отримані в результаті запропонованого методу перколяції з соняшникового лушпиння, плавляться та кристалізуються у вузькому діапазоні температур, а саме: на першому циклі

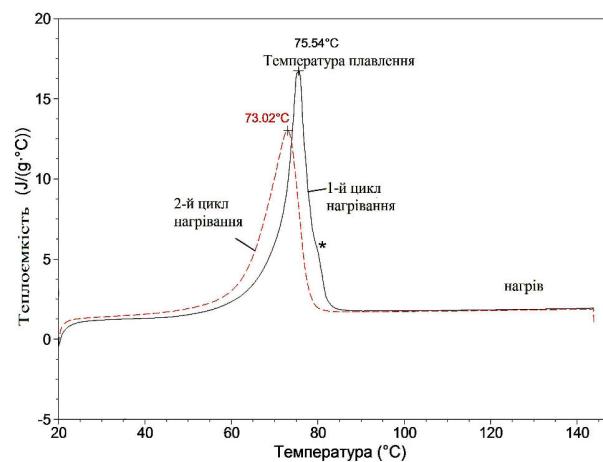
Таблиця 2

## Порівняльна характеристика різновидів воску, парафіну з воском соняшникового лушпиння

Показник	Досліджені речовини				Літературні дані [2]
	КВ	Парафін	БВ	ВСЛ	
КЧ, мг КОН/г	1–12	–	18–22	8,6	2–17
ЙЧ, % I <sub>2</sub>	5,0–14,5	–	7–11	112	110–124
ЕЧ, мг КОН	75–86	–	87–107	107	98–108
T <sub>пл</sub> , °C	80–90	45–65	60–70	69,7	65–73
T <sub>кр</sub> , °C	86–90	50–56	60–70	73	70–74
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,960–0,970	0,915	0,950–0,970	0,930	0,920–0,960
ПЗ, n <sub>D</sub> <sup>80</sup>	1,4752	1,4420	1,4467	1,4415	1,4410–1,4500



а



б

Рис. 2. Дані ДСК аналізу восків соняшникового лушпиння при охолодженні (а) та нагріванні (б) зразка

нагрівання температура плавлення близько 75°C, а при повторному циклі – 73°C; температура кристалізації дорівнює 76°C та 74°C на першому і другому циклах, відповідно. Отже, ДСК аналіз не виявляє суттєвої різниці між першим і повторним нагріванням.

Ентальпія плавлення тим більша, чим більше вільних гідроксильних груп містять молекули воску. У такій же залежності знаходить-ся ентальпія плавлення і вміст груп карбоксилу карбонових кислот, складноефірних залишків і третинних радикалів. Це пояснюється тим, що третинні радикали і насычені складноефірні залишки, маючи розгалужений скелет, утворюють сильні внутрішньо-молекулярні і міжмолекулярні зв'язки, для руйнування яких необхідна більша енергія, ніж при руйнуванні зв'язків в молекулах з лінійним вуглеводневим скелетом.

Перше нагрівання проводилось для отримання інформації про те, в якому стані знаходить-ся матеріал після того чи іншого виду обробки, після нагрівання відбувається виділення теплоти, що пов'язано зі зміною розмірів крис-

талів та їх дефектністю; при повторному нагріванні можна визначити оберненість процесів, що відбуваються в матеріалі.

Як при нагріванні, так і при охолодженні зразка ВСЛ спостерігається наявність чітко враженого одного піку, що може свідчити про відносну однорідність хімічної структури компонентів воску. В той же час, наявність незначного плеча на кривих первого циклу нагрівання ВСЛ при температурах, близьких до 80°C (на рисунку показано зірочкою), може бути наслідком наявності у зразку невеликої кількості домішок.

За даними хроматографічного аналізу (рис. 3) встановлено, що складні ефіри вилучених ВСЛ характеризуються наявністю в їх структурі залишків двоатомних спиртів вищих жирних кислот C<sub>42</sub>–C<sub>54</sub> та залишків насыщених (міristино-вої C<sub>14</sub>:0, лауринової C<sub>12</sub>:0, тощо) та ненасичених жирних кислот (в першу чергу, пальміто-олеїнової C<sub>16</sub>:1 та олеїнової C<sub>18</sub>:1), структурні формули деяких представників наведені нижче.

Наявність подвійних зв'язків в структурі

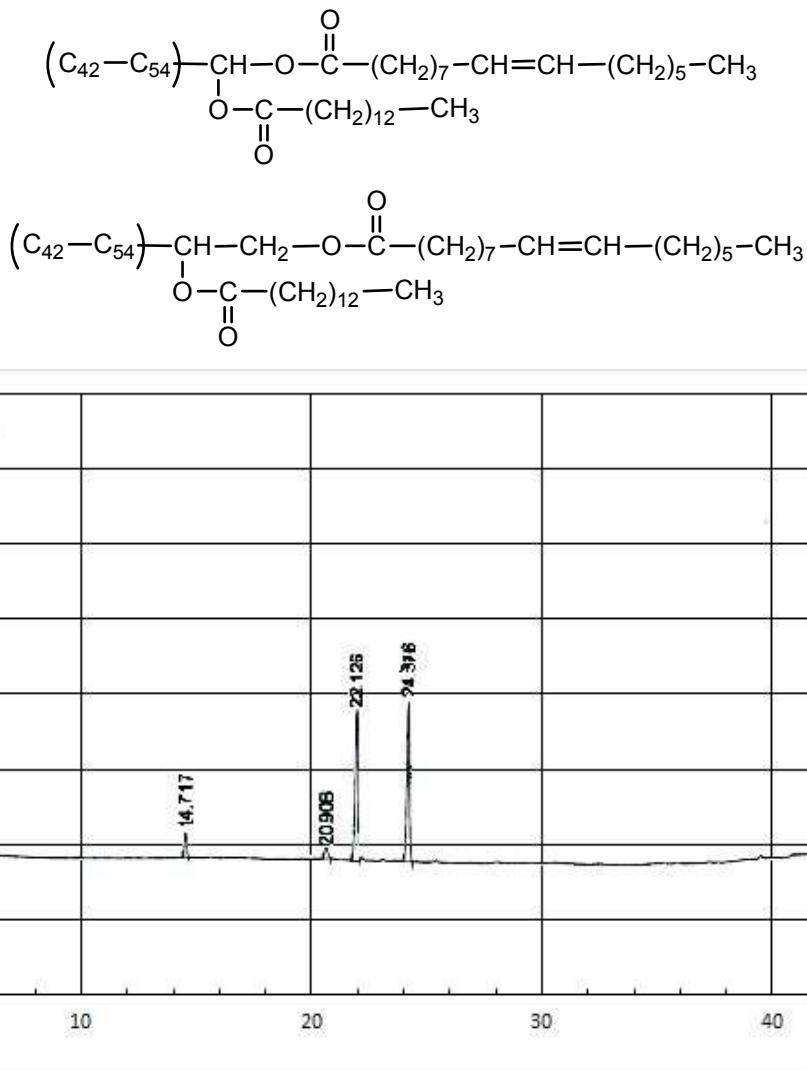


Рис. 3. Дані хроматографічного аналізу ВСЛ з температурою плавлення 75°C

вищеноведеніх складних ефірів ненасичених вищих жирних кислот і вищих спиртів дозволяє рекомендувати їх як модифікатори композицій, що містять у своєму складі полімерні матриці, здатні до полімеризації (гумові композиції на основі ненасичених еластомерів, лакофарбові матеріали на основі алкідних смол).

#### *Використання восків соняшникового лушипиння для виготовлення шинних еластомерних композицій*

В процесі експлуатації і зберігання шини піддаються впливу атмосфери (озон, світло, волога, тепло), що проявляється у розтріскуванні поверхневих шарів і погіршення фізико-механічних властивостей гум. Основною причиною атмосферного старіння є озон, який активно взаємодіє з подвійними зв'язками синтетичних каучуків [5,6]. Поява атмосферного розтріскування на боковинах шин в експлуатації може відбуватися пізніше, оскільки вони найбільш

доступні до її озону.

Реакція кисню повітря та озону з гумою протікає на поверхні. Атмосферне та озонне старіння гум можна уповільнити шляхом захисту поверхневого шару. На цьому засноване використання восків, які мігрують на поверхню гумового виробу (вантажних, сільськогосподарських або легкових шин) після вулканізації і утворюють суцільну мікрокристалічну плівку. Захисна дія воску обумовлена тим, що він має більш або менш щільну кристалічну структуру, яка є інертою або мало проникною стосовно до кисню та озону, що сильно знижує їх дифузію до поверхні гуми. Особливо активними є воски в статично деформованих гумах (при зберіганні шин). В умовах динамічних навантажень, яких боковина зазнає в експлуатації, ефект захисту у восків виражений слабко [3].

Воски часто хімічно модифікують, розши-

рюючи таким чином сферу їх застосування. Так в роботі [3] охарактеризовані властивості воску соняшникового лушпиння як добавки до шинних еластомерних композицій, що попереджає їх атмосферне старіння.

З метою визначення напрямів практичного застосування восків соняшникового лушпиння було проведено їх випробування в еластомерних композиціях для виготовлення легкових шин, оскільки воски (продукти нафтопереробки) є ефективними антизонантами [3].

Гумові суміші для дослідження отриманого нами воску соняшникового лушпиння (ВСЛ, табл. 3) виготовляли за розробленою технологією процесу в дві стадії на лабораторному змішувачі за стандартною методикою. Як еталон обрали серійну гумову суміш для виготовлення боковин легкових шин. В дослідну гумову суміш замість серійно застосованого воску ВЗК-20 (1 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку) вводили досліджуваний віск в кількості 1 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку СКИ-3 та СКД, які являють собою стереорегулярні синтетичні полімери з різним вмістом цис-ланок: не менше 96% для каучуку СКИ-3, 87–93% – для каучука СКД. Склад серійної та досліджуваної гумових сумішей надано в табл. 3.

Вулканізаційні характеристики (технологічні властивості) серійної та дослідної гумових сумішей визначали на реометрі МДР-3000 в режимі  $153^{\circ}\text{Cr}40'$  за стандартною методикою. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Таблиця 3  
Рецептура гумових сумішей для виготовлення боковин легкових шин

Склад суміші	Вміст компонентів, мас. ч.	
	Серійна	Дослідна
1 стадія		
Каучук СКИ-3	50,0	50,0
Каучук СКД	50,0	50,0
Цинкові білила	5,0	5,0
Ацетонаніл Н	2,0	2,0
Діафен ФП	2,0	2,0
Олеїнова кислота	3,0	3,0
Фталевий ангідрід	0,5	0,5
Масло ПН-6ш	10,0	10,0
Віск ВЗК-20	1,0	-
Віск дослідний	-	1,0
Каніфоль	3,0	3,0
Технічний вуглець N550	55,0	55,0
2 стадія		
Сірка мелена	0,9	0,9
Сульфенамід Ц	1,2	1,2

Таблиця 4  
Вулканізаційні характеристики гумових сумішей

Найменування показника	Гумова суміш	
	Серійна	Дослідна
Максимальний крутильний момент $M_{\max}$ , дН·м	14,89	13,45
Мінімальний крутильний момент $M_{\min}$ , дН·м	3,08	2,63
Час до початку вулканізації, хв	5'50"	6'37"
Час оптимальної вулканізації, хв	22'35"	20'38"

Як свідчать отримані дані, такі важливі показники технологічних властивостей сумішей, як час до початку вулканізації та час оптимальної вулканізації для серійної і дослідної суміші знаходяться на одному рівні. Максимальний та мінімальний крутильні моменти, які характеризують кінетику вулканізації, для серійної та дослідної гуми також практично не відрізняються. Отже, можна стверджувати, що досліджувана віск соняшникового лушпиння не погіршує кінетику вулканізації дослідної гумової суміші у порівнянні з серійною.

Заміна воску ВЗК-20 на воски соняшникового лушпиння в рецептурі еластомерних композицій зберігає комплекс технологічних властивостей дослідної гумової суміші практично на однаковому рівні з серійною.

Крім технологічних властивостей гумових сумішей, важливим є визначення основних фізико-механічних показників гум, які в подальшому будуть визначати експлуатаційну витривалість легкових шин. Результати фізико-механічних випробувань серійної та дослідної гум надано в табл. 5. Результати випробувань свідчать, що за основними фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками, наприклад при тепловому старінні, дослідна гума для виготовлення боковини легкових шин не поступається серійній.

Порівняння результатів дослідження поводження гуми при різних температурах експлуатації та визначення впливу дослідного воску на стійкість до озонного старіння гуми боковин легкових шин наведено на рис. 4. Аналіз отриманих результатів показав, що відповідні параметри серійного воску ВЗК-20 та дослідного воску, використаних в рецептурі гум боковин легкових шин, знаходяться практично на одному рівні.

Отже, введення дослідного воску до складу серійної гуми не викликає негативного впливу на основні технологічні властивості невулкані-

Таблиця 5

## Фізико-механічні властивості гум для виготовлення боковин легкових шин

Властивості гум	Гуми	
	серійна	дослідна
Умовна напруга при 300% подовження, МПа	6,1	5,8
Умовна міцність при розтязі, МПа	18,1	17,8
Відносне подовження при розриві, %	710	690
Опір роздири, кН/м	94	90
Температуростійкість при 100 <sup>0</sup> C за умовою міцністю при розтязі, МПа	10,0	10,0
Опір тепловому старінню при 120 <sup>0</sup> C×24 год: умовна міцність при розтягуванні, МПа відносне подовження при розтязінні, % опір роздири, кН/м	14,4 460 74	14,7 500 72
Опір багаторазовому розтязінню при відносному подовженні 150%, тис. циклів	101	96
Опір розростанню тріщин, тис. циклів до 8 мм	400	370
Твердість, одиниць по Шору А	58	56
Еластичність по відскоку, %, н.у. 100 <sup>0</sup> C	41 45	43 46

зованих і технічні характеристики вулканізованих гум для боковин легкових шин і дозволяє прогнозувати можливість його практичного впровадження.

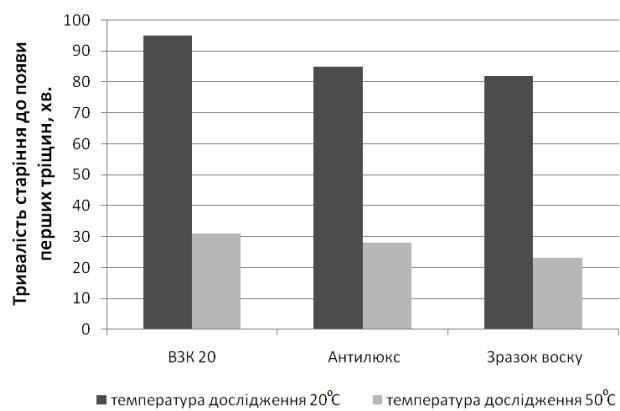


Рис. 4. Результати випробувань гум на стійкість до озонного старіння

#### Модифікація лакофарбових матеріалів восками соняшникового лушпиння

Як відомо, лакофарбова промисловість використовує у виробництві лаків та емалей різноманітні функціональні добавки для надання їм певних декоративних та експлуатаційних властивостей. Обов'язковою умовою отримання якісних пігментованих лакофарбових матеріалів (ЛФМ) є рівномірний розподіл частинок твердої фази у дисперсійному середовищі. При цьому існують технології по модифікації пігментів синтетичними жирними кислотами в процесі їх синтезу.

Для аналізу складу і властивостей восків, отриманих з соняшникового лушпиння, використовувався метод ІЧ-спектроскопії. Порівняння ІЧ-спектрів восків різного походження (рис. 5) показало, що вони мають подібний хімічний склад і тому можуть використовуватися як взаємозамінні компоненти сировини у різних галузях промисловості.

Хімічний метод контролю, а саме визначення кислотного, ефірного, йодного чисел і числа омилення показав, що досліджувані зразки восків містять супутні речовини в допустимих межах порівняно з промисловими аналогами і не мають негативного впливу на основні технологічні властивості і технічні характеристики досліджених лакофарбових матеріалів.

На стадії диспергування у системі «наповнювач (твърда фаза)–дисперсійне середовище (рідка фаза)» відбувається зростання енергії при утворенні стійкої дисперсії. Після цього система намагається повернутися до первинних низькоенергетичних умов (флокуляція). Тому важливим етапом при виробництві пігментованих лакофарбових матеріалів є рівномірний розподіл твердих пігментів та наповнювачів у розчині рідкого плівкоутворювача та їх наступна стабілізація. Якщо ця стадія недостатньо оптимізована, то може виникнути цілий ряд дефектів: флокуляція, зменшення блиску, зміна кольору, спливання пігменту, розшарування тощо. З метою покращення диспергування пігментів проводять стабілізацію їх поверхні шляхом модифікації різноманітними органічними речовинами.

Модифікацію ЛФМ проводили шляхом розчинення дослідного зразку воску в плівкоут-

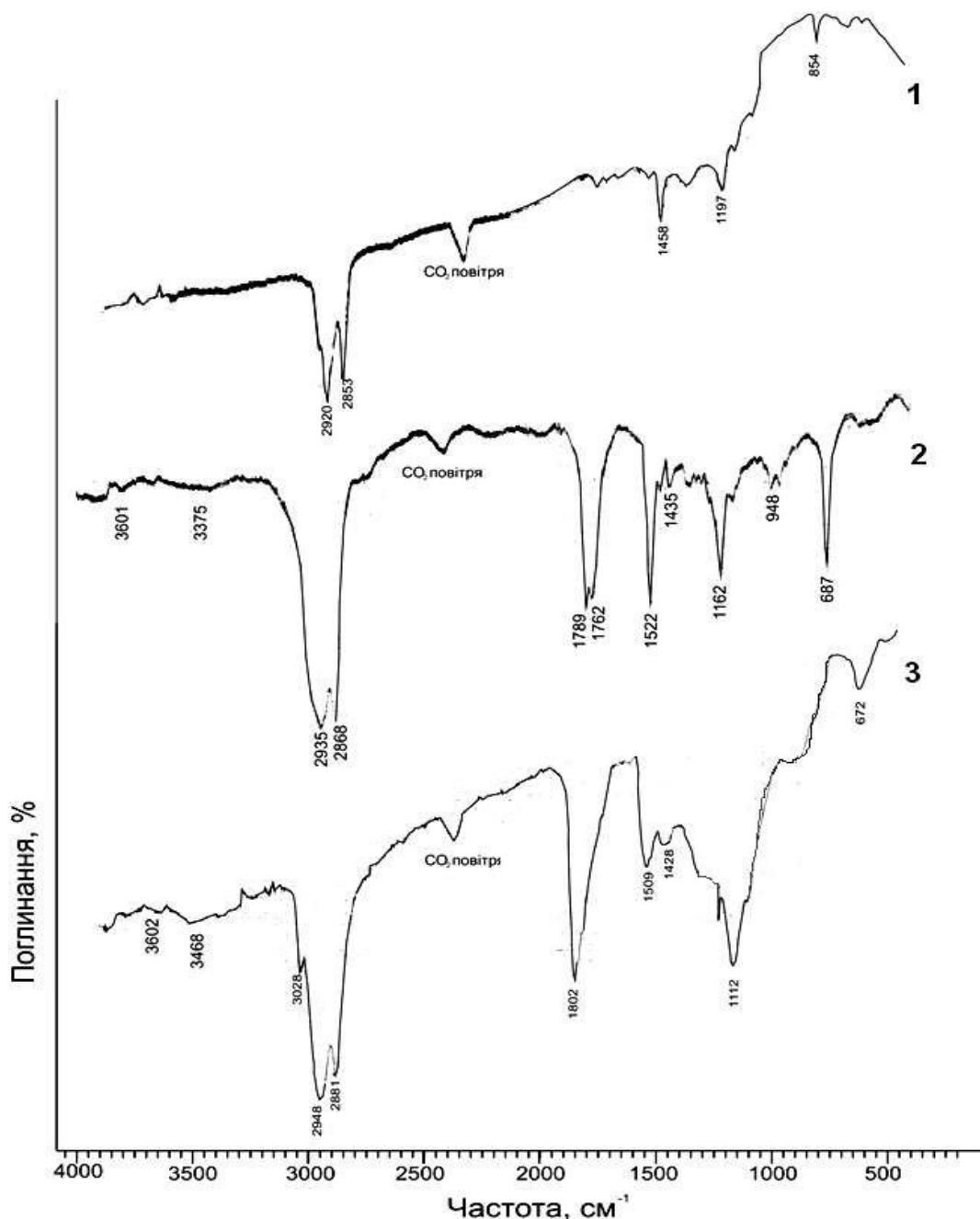


Рис. 5. Порівняння ІЧ-спектрів восків: 1 – парафін; 2 – бджолиний віск; 3 – ВСЛ

ворювачі – алкідному лаку ПФ-060. В лак на основі ПФ-060 диспергували бджолиний віск та дослідний віск соняшникового лушпиння в концентрації 1–5 мас.%. Модифікований восками вказаний продукт досліджували на відносну твердість і блиск покриття. Порівняльні дослідження з впливу на відносну твердість та блиску отриманого лаку ПФ-060 при використанні в лаках бджолиного і дослідного восків дають позитивні результати: плівки на їх основі мають

практично однакові властивості.

На рис. 6 і 7 показана залежність твердості та блиску емалі ПФ-115М блакитної від вмісту в її складі восків.

Як і у випадку покріттів на основі лаку ПФ-060, спостерігається екстремальна залежність твердості від вмісту восків. При цьому додавання бджолиного воску є більш ефективним, ніж у випадку соняшникового воску. Такий ефект можна пояснити різним хімічним

складом досліджених восків.

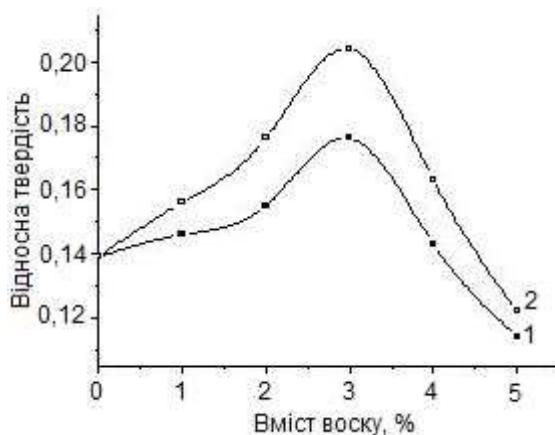


Рис. 6. Залежність твердості пілівок емалі блакитної ПФ-115М від вмісту в них воску: 1 – з додаванням соняшникового воску; 2 – з додаванням бджолиного воску

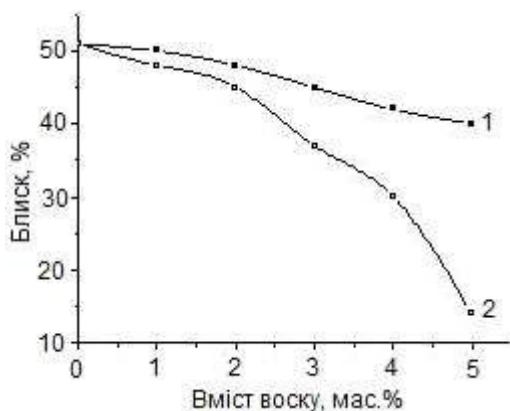


Рис. 7. Залежність блиску емалі ПФ-115М блакитної від вмісту воску: 1 – з додаванням соняшникового воску; 2 – з додаванням бджолиного воску

Слід відмітити, що при використанні в лаках бджолиного і соняшникового восків блиск пілівок на їх основі майже однаковий. У випадку використання восків в пігментованих ЛФМ спостерігається суттєвий вплив на блиск тільки бджолиний воску.

Таким чином, встановлена можливість використання отриманого соняшникового воску в якості компонентів лакофарбових матеріалів на основі алкідних смол, зокрема, пентафталевих.

Досліжено можливість використання вищезгаданих восків в процесах диспергування неорганічних пігментів (білого пігменту  $TiO_2$  та жовтого залізооксидного пігменту Ж-1). Згідно з літературними даними, для дослідження як

оптимальні були обрані склади, що містили 4 мас.% восків до загальної маси пігментованої композиції (вміст пігменту в лаку ПФ-060 складав 50%).

Перед диспергуванням пігменти обробляли розчинами восків у мінімальній кількості уайт-спіриту (розчином 3 г восків соняшникового лушпиння в 8 г уайт-спіриту обробляли 25 г пігменту), яка забезпечувала б повне змочування пігменту. На рис. 8 показані залежності дисперсності  $TiO_2$  від часу диспергування в бісерному млині.

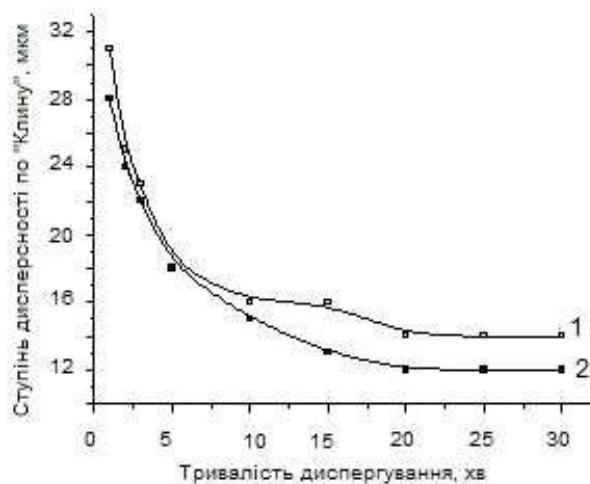


Рис. 7. Залежність ступеня дисперсності пігменту  $TiO_2$  від часу диспергування: 1 – без обробки воском; 2 – при модифікації пігменту ВСЛ (4%)

Таким чином, показана принципова можливість використання отриманих нами восків у складі ЛФМ; показана ефективність використання цих речовин як добавок, що підвищують здатність неорганічних пігментів до диспергування.

#### Висновки

Охарактеризовано загальний технологічний режим і можливі механізми процесу переколяції воску з лушпинням соняшника; виявлені властивості отриманих цільових продуктів і встановлена можливість заміни традиційних компонентів, що використовуються в даний час в різних галузях промисловості, на отриманий ВСЛ.

Результати дослідження ефективності та якості процесу екстракції за розробленими нами методиками показали, що одержані з рослинної сировини воски можна виділити шляхом переколяції за допомогою органічних розчинників.

Визначені фізико-хімічні показники ВСЛ в лабораторних умовах збігаються з показниками, що наведені в технічній літературі.

Встановлено можливість використання дослідного воску соняшникового лушпиння як компонентів лакофарбових матеріалів на основі алкідних смол, зокрема, пентафталевих. Воски соняшникового лушпиння доцільно використовувати як диспергуючі добавки до складу пігментованих ЛФМ.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Боровская Л.В., Шабалина С.Г., Данилин В.Н. Применение природных и синтетических восков в качестве теплоаккумулирующих материалов. – М: Наука и техника, 1996. – 476 с.
2. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / О'Брайен Р., Широкова В.Д., Бабейкина Д.А., Селиванова Н.С., Магды Н.В. – СПб: Профессия, 2007. – С.66-68.
3. Исследование эффективности применения нового воска ВЗК-20 в протекторе сельскохозяйственный шин / Дзюра Е.А., Дедусенко В.Н., Смирнов А.Г., Варивода В.И., Лебедина Т.П. // Вопросы химии и хим. технол. – 2002. – № 5. – С.76-81.
4. Руднева Л.Л., Бухкало С.И. Расширение возможностей комплексной переработки растительного сырья // Оральдин Гылым жаршысы. – 2015. – № 5(136). – С.33-39.
5. Руднева Л.Л., Бухкало С.И. Деякі можливості комплексної переробки рослинної сировини // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – Вип. 16. – С.105-112.
6. Рослинні воски як модифікатори властивостей полімерних композицій / Руднева Л.Л., Бухкало С.І., Лакіза О.В., Черваков О.В. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2016. – № 1. – С.37-44.
7. Руднева Л.Л., Бухкало С.И. Химико-технологические процессы утилизации растительных восков // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: сб. научн. трудов Межд. научн.-техн. конф., посв. 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского (8–9 сентября 2016 г.). – Т.2. – М.: ФГБОУ ВО МГУДТ, 2016. – С.185-188.
8. Руднева Л.Л., Бухкало С.И. Исследование процессов утилизации растительных восков // Современные задачи инженерных наук: сб. научн. трудов VI Межд. научн.-техн. симп. «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ-2017». – Т. 2. – М.: ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина. – 2017. – С.178-181.
9. Руднева Л.Л., Бухкало С.И. Складові використання та дослідження відходів переробки насіння соняшника // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. наук.-практ. конф.

MicroCAD-2017, 17–19 травня 2017 р. – Ч. III. – Харків. НТУ «ХПІ». – С.53.

Надійшла до редакції 15.10.2020

## VEGETABLE WAXES AS MODIFIERS OF SURFACE PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES

L.L. Rudneva <sup>a,\*</sup>, S.I. Bukhkalo <sup>b</sup>, O.V. Lakiza <sup>a</sup>, O.V. Chervakov <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

\* e-mail: larisarudneva4@gmail.com

We investigated the possibility of a complex use of vegetable waxes as modifiers of surface properties of polymeric composites. The wax samples were extracted from vegetable raw materials and then introduced into the rubber formulations used for the manufacture of the sidewalls of passenger tires and pigmented paints as a dispersant additive. Physical-mechanical properties of the obtained compositions were determined. The introduction of the investigated wax into serial rubber formulations does not impair the technical characteristics of the mixtures. The investigated waxes ensure a good protection of the elastomeric compositions against atmospheric aging. The waxy substances can be effectively used as additives that increase the ability of inorganic pigments to dispersion. The results showed that the introduction of the wax increased the hardness of the film coatings of paint-and-lacquer materials, the gloss of the prepared coatings being not substantially decreased.

**Keywords:** sunflower husk; wax; elastomeric material; rubber compound; pigment; paint; gloss; hardness.

## REFERENCES

1. Borovskaya LV. *Primenenie prirodnnykh i sinteticheskikh voskov v kachestve teploakkumuliruyushchikh materialov* [Application of natural and synthetic waxes as heat storage materials]. Moscow: Nauka i Tekhnika; 1996. 476 p. (in Russian).
2. O'Brajen R, Shirokova VD, Babeikina DA, Selivanova NS, Magdy NV. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoistva, primenie* [Fats and oils: production, composition, properties, and application]. St. Petersburg: Professiya; 2007. (in Russian).
3. Dzyura EA, Dedusenko VN, Smirnov AG, Varivoda VI, Lebedina TP. Issledovanie effektivnosti primeneniya novogo voska VZK-20 v protektore sel'skokhozyaystvennykh shin [Study on the effectiveness of the application of new wax VZK-20 in the tread agricultural tyre]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2002; (5): 76-81. (in Russian).
4. Rudneva LL, Bukhkalo SI. Rasshirenie vozmozhnostei kompleksnoi pererabotki rastitel'nogo syr'ya [Expanding the possibilities of complex processing of plant raw materials]. *Oraldyn Gylym Zharshysy*. 2015; 5(136): 33-39. (in Russian).
5. Rudnevа LL, Bukhkalo SI. Deyaki mozhlivosti kompleksnoi pererobky roslynnoyi syrovyny [Some possibilities of complex processing of vegetable raw materials]. *Visnyk NTU «KhPI»*. 2014; 16: 105-112. (in Ukrainian).

6. Rudnyeva LL, Bukhkalo SI, Lakiza OV, Chervakov OV. Roslynni vosky yak modyfikatory vlastivostei polimernykh kompozitsii [Vegetable waxes as modifiers of properties of polymer compositions]. *Integrovani Tekhnologiyi ta Energozberezhennya*. 2016; (1): 37-44. (in Ukrainian).
7. Rudneva LL, Bukhkalo SI. Khimiko-tehnologicheskie protsessy utilizatsii rastitelnykh voskov [Chemical-technological processes of utilization of vegetable waxes]. In: *Proceedings of the International Scientific and Technological Conference devoted to A.N. Planovskii's 105th Anniversary*. Moscow, Russian Federation; 2016. p. 185-188. (in Russian).
8. Rudneva LL, Bukhkalo SI. Issledovanie protsessov utilizatsii rastitelnykh voskov [Research into the processes of utilization of vegetable waxes]. In: *Proceedings of the International Scientific and Technological Workshop «Modern Energy- and Resource-Saving Technologies SETT-2017*. Moscow, Russian Federation; 2017. p. 178-181. (in Russian).
9. Rudnyeva LL, Bukhkalo SI. Skladovi vykorystannya ta doslidzhennya vidkhodiv pererobky nasinnya sonyashnyka [Components of the use and research of sunflower seed processing waste]. In: *Proceedings of the International Scientific and Technological Conference «Science, Technics, Technology, Education, and Health»*. Kharkiv, Ukraine; 2017. p. 53. (in Ukrainian).