

УДК 678.046.3

В.І. Овчаров^а, О.В. Миронюк^б, Л.О. Соколова^а, І.В. Суха^а

ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ОЧИЩЕННЯ І ВІДПАЛЮВАННЯ ВИКОРИСТАНОГО АДСОРБЕНТУ ОЧИЩЕННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ЯК НАПОВНЮВАЧІВ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

Експериментально досліджено фізико-хімічні характеристики адсорбенту очищення соняшникової олії після його гідрофобізації та подальшого термооброблення при 800°C. Показано, що дослідні продукти являють собою пористі уламки твердої піни малої щільності, відпалювання повністю видаляє органічну складову, збільшуючи структурність матеріалу. Визначено особливості технологічних, вулканізаційних і фізико-механічних властивостей еластомерних композицій на основі цис-1,4-поліізопрену при введенні дослідних продуктів при дозуваннях наповнювача 20–80 мас.ч. Оптимальною дозою є 20 мас.ч. продукту на 100 мас.ч. каучукової основи. Встановлено перевагу гум з дослідними продуктами за параметрами температуростійкості та стійкості до теплового старіння. Показана можливість застосування адсорбенту очищення соняшникової олії у складі еластомерних композицій на основі комбінації каучуків загального призначення марок СКД і СКМС-30 АРКМ-15 для виготовлення бігової частини протектора шин. При введенні термообробленого продукту зберігаються збалансовані кінетичні параметри процесу вулканізації та високий рівень зшивання гум. Наведено пояснення залежностей змін технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних властивостей еластомерних композицій від введення очищеного та термообробленого адсорбенту виробництва соняшникової олії.

Ключові слова: еластомерна композиція, мінеральний наповнювач, адсорбент, очищення соняшникової олії, технологічні, вулканізаційні і фізико-механічні властивості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62

Вступ

Наповнювачі є одним з найважливіших інгредієнтів гумових сумішей, які дозволяють ефективно впливати на комплекс хімічних, технологічних, фізико-механічних та економічних показників гум [1]. Особливе місце серед них займають мінеральні наповнювачі природного походження, оскільки сировинні джерела для їх одержання безмежні, зокрема це можуть бути відходи різноманітних виробництв [2].

Виробництво олії у нашій країні є потужною галуззю агропромислового комплексу. Україна є найбільшим у світі експортером соняшникової олії. За даними Української асоціації виробників соняшникової олії, країна експор-

тувала в цілому 6 млн 63 тис. тонн соняшникової олії у сезоні 2018/19 року (вересень–серпень).

Технологія очищення олій включає такі етапи, як відбілювання та фільтрація. В якості адсорбентів широко використовуються мінераловмісні фільтрувальні порошки. Кількість адсорбенту залежить від вмісту в олії речовин-барвників, заданого ступеня освітлення і коливається в межах від 0,2 до 4% [3]. В залежності від технології на 1 т олії використовується 12–15 кг адсорбенту [4]. В результаті близько 100 тис. т/рік замасленого відпрацьованого адсорбенту залишається на підприємствах олієжирової галузі. Згідно з класифікатором відходів, відпрацьований сорбент відноситься до IV класу небезпеки.

Отже утилізація відпрацьованих адсорбентів є нагальною проблемою не лише в Україні, а і у світі.

Тому метою даної роботи став подальший пошук шляхів використання мінераловмісного відпрацьованого адсорбенту виробництва соняшникової олії (продукт АС-СО) як наповнювача гумових сумішей і гум різного призначення: вивчення фізико-хімічних характеристик продуктів АС-СО_{оч} та АС-СО_{пр}; оцінювання їх дії як наповнювачів модельних еластомерних композицій на основі стереорегулярного за будовою синтетичного ізопренового каучуку марки СКІ-3 та застосування АС-СО_{оч} і АС-СО_{пр} в еластомерних композиціях промислового типу.

Методика експерименту

У роботі досліджено адсорбент, використаний на олієпереробному підприємстві для відбілювання соняшникової олії, у двох формах: перша – очищений органічними розчинниками за методикою [2] (продукт АС-СО_{оч}) та друга – після очищення додатково відпалений за температури 800°C протягом 6 год (продукт АС-СО_{пр}). Підготовка зразків адсорбенту до випробувань проведено М.В. Торопіним і Л.Р. Юсуповою.

Продукт АС-СО_{оч} представляв собою легкий порошкоподібний сипучий матеріал світло-сірого забарвлення зі слабким запахом соняшникової олії. На фотографії, отриманій з використанням мікроскопу (Leven-hook, камера DCM), видно (рис. 1), що матеріал знаходиться у формі пористих з розвиненою поверхнею уламків твердої піни малої щільності.

ІЧ-спектральний аналіз, отриманий на спектрофотометрі Spесord IR-75 (рис. 2), дозволяє встановити два наступних факти: по-перше, на поверхні продукту АС-СО_{оч} знаходиться значна кількість зв'язаних органічних сполук, що містять у своєму складі вуглеводневі радикали (валентні коливання СН-груп відповідають смугам з координатами 2965–2904 cm^{-1} і 2872, 2849 cm^{-1}) та функціональні карбоксилівмісні групи (валентні коливання С=О-зв'язку – смуги поглинання з координатами 1734 cm^{-1}) [5]; по-друге, основною складовою матеріалу є діоксид кремнію SiO_2 (зв'язок Si–O ідентифікується смугами 1180 і 1029 cm^{-1}) [6]. Поверхня матеріалу достатньо розвинена і, порівняно, гідрофільна, що демонструється присутністю широкої та інтенсивної полоси поглинання з координатами 3438 cm^{-1} , притаманній валентним коливанням ОН-груп у складі зв'язаної адсорбційної води.

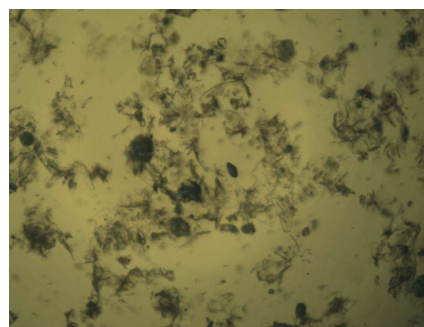


Рис. 1. Мікрофотографія продукту АС-СО_{оч} (збільшення $\times 900$)

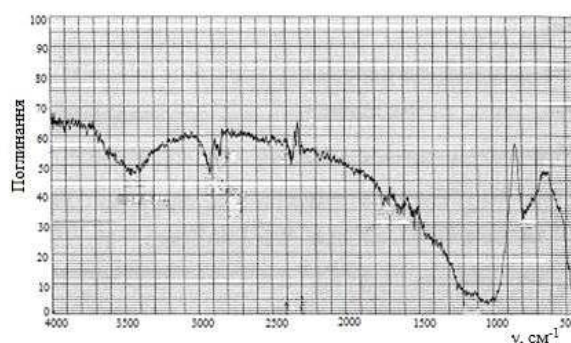


Рис. 2. ІЧ-спектр продукту АС-СО_{оч}

Відпалювання гідрофобізованого продукту АС-СО_{оч} при 800°C викликає суттєві зміни його фізико-хімічних характеристик (табл. 1). В порівнянні з продуктом АС-СО_{оч} термооброблений продукт АС-СО_{пр} характеризується на порядок меншим вмістом води, на 17% меншою насипною щільністю, в 1,4 рази більшим вмістом мінеральної складової і майже в 4 рази більшою абсорбцією дибутилфталату (ДБФ). Оскільки абсорбція ДБФ (за методом D 2414) дає можливість визначити структурність наповнювача [9], то результати аналізу свідчать, що термообробка продукту АС-СО_{оч} перетворює його з гідрофобізованого низькоструктурного наповнювача в високоструктурний і глибокопористий з більш розвиненою поверхнею агрегатів.

В роботі [2] оцінено вплив очищеного адсорбенту відбілювання соняшникової олії – продукту АС-СО_{оч} як мінерального наповнювача на комплекс властивостей еластомерних композицій на основі нестереорегулярного бутадієн-метилстирольного каучуку.

В наведених дослідженнях вивчено вплив продукту АС-СО_{оч} в широкому діапазоні концентрацій як наповнювача модельних еластомер-

них композицій на основі стереорегулярного за будовою синтетичного ізопренового каучуку марки СКІ-3 (ГОСТ 14925-79) складу, мас.ч.: каучук – 100,0; сірка мелена – 1,0; ди(2-бензтіазоліл)дисульфід – 0,6; N,N'-дифенілгуанідин – 3,0; стеаринова кислота – 1,0; білила цинкові – 5,0; наповнювач – 20,0; 40,0; 60,0; 80,0. Порівняння дії дослідного продукту АС-СОоч здійснено відносно рівномасових дозувань відомого напівпосилуючого алюмосилікатного наповнювача каоліну [7]. Контрольна еластомерна композиція не містила наповнювача.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристик дослідних сполук

Показник	Значення показника	
	Продукт АС-СОоч	Продукт АС-СОпр
Вміст мінеральної складової, мас. %	69,9	98,4
Насипна щільність, г/см ³	0,246	0,210
Вміст води (Т=105 ⁰ С; 2 год), мас. %	2,9	0,3
Абсорбція ДБФ, мл/100г	50,0	188,0

Враховуючи тенденцію до більш широкого використання мінеральних наповнювачів у складах гум шинного призначення [1], також було вивчено вплив продуктів АС-СОоч та АС-СОпр на властивості еластомерної композиції промислової призначення для виготовлення бігової частини протектора легкових шин. Використано гумову суміш на основі каучуків загального призначення СКД і СКМС-30 АРКМ-15 з сірчаною вулканізуючою системою та сульфенамідним прискорювачем. Порівняння дії додатково введених 10,0 мас.ч. дослідних продуктів (на 100,0 мас.ч. каучукової основи) здійснено по відношенню до рівномасового вмісту промислового аморфного діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR та еластомерної композиції без мінерального наповнювача.

Гумові суміші виготовлені з використанням 2-літрового лабораторного гумозмішувача і ла-

бораторних вальців за двох- та тристадійними схемами та загальноприйнятими методиками. Вулканізацію зразків для випробувань здійснювали за оптимальними режимами на гідравлічних пресах при температурі 155⁰С. Оцінювання властивостей еластомерних композицій здійснено за діючими стандартами та відомими методиками, наведеними в роботі [2].

Результати та їх обговорення

Порівняльна оцінка впливу концентрації продукту АС-СОоч і відомого наповнювача каоліну в гумових сумішах на основі стереорегулярного цис-1,4-поліізопренового каучуку марки СКІ-3 показала, що їх введення однаково сприяє підвищенню показника пластичності на 8–13% і зниженню рівня еластичного відновлення відносно контрольної ненаповненої еластомерної композиції (табл. 2). З введенням мінеральних наповнювачів спостерігається підвищення когезійної міцності гумових сумішей за наявності продукту АС-СОоч до 2 разів, за наявності каоліну – до 5 разів за екстремальною залежністю з максимумом при дозуванні близько 40,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучукової основи. Тобто, гідрофобізований органічними складовими дослідний продукт суттєво поступається каоліну як наповнювачу за посилюючою дією на гумову суміш і взаємодією на межі розділу фаз наповнювач-каучук СКІ-3.

З наведених реокінетичних кривих вулканізації еластомерних композицій при температурі 143⁰С (рис. 3) видно, що підвищення дозування продукту АС-СОоч з 20,0 мас.ч. до 80,0 мас.ч., на відміну від дії каоліну, уповільнює процес вулканізації і знижує ступінь зшивання в порівнянні з модельною композицією без наповнювача.

Враховуючи наявність кореляції між рівнем параметра мінімального моменту крутіння (M_L) та в'язкістю за Муні, відповідно до даних табл. 3, продукт АС-СОоч за температури 143⁰С і 155⁰С у досліджуваному діапазоні концентрацій покращує технологічні властивості гумових сумішей з СКІ-3. Продукт АС-СОоч не поглиблює процес

Таблиця 2

Технологічні властивості модельних гумових сумішей на основі СКІ-3 з різними типами та вмістом мінеральних наповнювачів

Показник	Значення показника								
	Мінеральний наповнювач відсутній	продукт АС-СОоч (мас.ч.)				Каолін (мас.ч.)			
		20	40	60	80	20	40	60	80
Пластичність за Каррером	0,62	0,70	0,67	0,68	0,69	0,70	0,67	0,68	0,68
Еластичне відновлення, мм	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2
Когезійна міцність, МПа	2,1	3,3	3,9	2,5	1,9	7,2	10,4	10,0	7,9

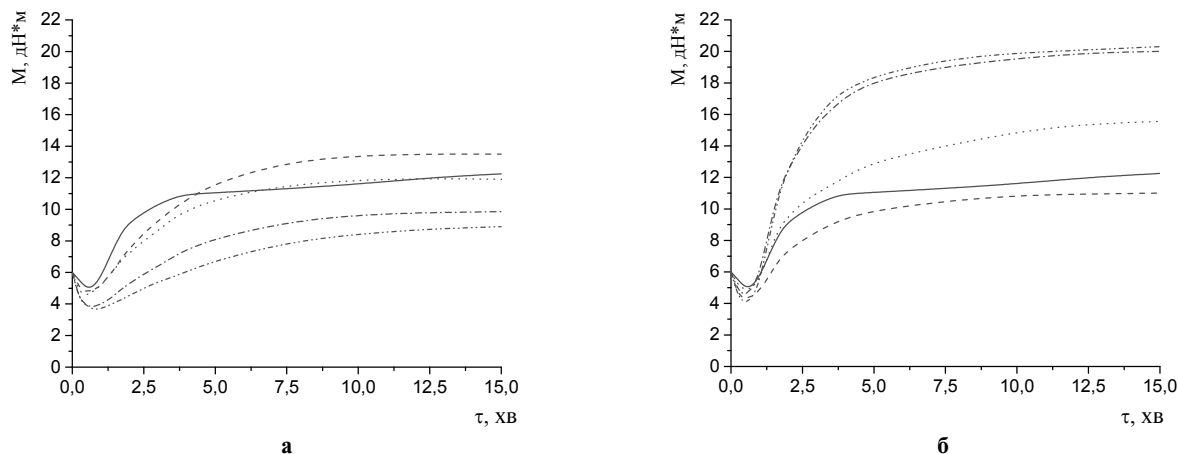


Рис. 3. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі SKI-3 при температурі 143°C за наявності різних концентрацій продуктів АС-СОоч (а) та каоліну (б): — — без наповнювача; - - - - - 20 мас.ч.; 40 мас.ч.; - - - - - 60 мас.ч.; - - - - - 80 мас.ч.

вулканізації та структурування гум з SKI-3 на відміну від дії каоліну, про що свідчить зниження на 15–50 % рівня показників максимального моменту крутіння (M_{HF}) та відносного ступеня зшивання ($M_{HF}-M_L$). За впливом на ці параметри еластомерних композицій, продукт АС-СОоч поступається каоліну. Про це також свідчать дані показника $((M_{HF}-M_L)_{нап.} - (M_{HF}-M_L)_{ненап.})$, який дозволяє розділити ефект взаємодії каучук-наповнювач та ефект поперечного зшивання вулканізуючою системою [8]. Так, якщо з підвищенням вмісту каоліну зростає рівень показника, вклад наповнювача у відносний ступінь зши-

вання еластомерної композиції до 40–60%, то підвищення вмісту продукту АС-СОоч супроводжується лише поглибленням його негативного впливу на відносний ступінь зшивання гум. Вірогідно, це пов'язано із встановленою нами розвинутою глибокопористою поверхнею продукту АС-СОоч та її високою активністю як адсорбенту по відношенню до складових сірчаної вулканізуючої системи; впливом органічної складової дослідного продукту як гідрофобізатора та пом'якшувача.

На відміну від дії каоліну, з підвищенням вмісту продукту АС-СОоч від 20,0 мас.ч. до

Таблиця 3

Вулканізаційні характеристики модельних еластомерних композицій на основі SKI-3 з різними типами та вмістом мінеральних наповнювачів

Показник	Значення показника								
	Мінеральний наповнювач відсутній	продукт АС-СОоч (мас.ч.)				каолін (мас.ч.)			
		20	40	60	80	20	40	60	80
температура 143°C									
M_L , дН·м	5,0	4,5	4,6	3,8	3,7	4,3	4,8	4,5	4,0
M_{HF} , дН·м	12,1	13,5	11,9	9,8	8,9	11,0	15,5	20,0	20,4
$M_{HF} - M_L$, дН·м	7,1	9,0	7,3	6,0	5,2	6,7	10,7	15,5	16,4
$(M_{HF}-M_L)_{нап.} - (M_{HF}-M_L)_{ненап.}$	—	1,9	0,2	-1,1	-1,9	-0,4	3,6	8,4	9,3
t_S , хв	1,1	1,4	1,4	1,6	2,2	1,2	1,1	0,9	0,9
t_{C90} , хв	8,0	6,5	6,0	7,5	9,5	6,5	8,3	5,8	5,5
V_C , дН·м/хв	0,78	1,40	1,22	0,75	0,51	0,94	1,20	2,77	3,0
температура 155°C									
M_L , дН·м	5,4	4,0	4,0	3,4	3,4	3,7	4,1	3,5	3,4
M_{HF} , дН·м	15,4	13,3	11,8	9,6	8,4	11,4	16,1	19,9	20,0
$M_{HF} - M_L$, дН·м	10,0	9,3	7,8	6,2	5,0	7,7	12,0	16,4	16,6
$(M_{HF}-M_L)_{нап.} - (M_{HF}-M_L)_{ненап.}$	—	-0,7	-2,2	-3,8	-5,0	-2,3	2,0	6,4	6,6
t_S , хв	0,6	0,7	0,8	1,0	1,4	0,8	0,8	0,6	0,8
t_{C90} , хв	2,8	3,3	3,1	3,8	4,8	5,0	6,5	3,8	3,4
V_C , дН·м/хв	3,60	2,85	2,61	1,61	1,03	1,40	1,7	4,3	5,24

80,0 мас.ч. відбувається зростання рівня параметрів час початку вулканізації (t_s) до 2–3 разів, час досягнення оптимуму вулканізації (t_{c90}) до 1,2–1,7 разів і, з врахуванням зниження рівня показника ($M_{HF}-M_L$), відповідно, зниження рівня показника швидкості вулканізації (V_C) до 1,5–3,5 разів. Тобто, якщо каолін як наповнювач гумових сумішей на основі СКІ-3 підвищує рівень показника ($M_{HF}-M_L$), скорочує час t_{c90} при збереженні тривалості часу t_s і прискорює

процес вулканізації, то продукт АС-СОоч при дозуваннях понад 20,0 мас.ч. уповільнює його з одночасним зниженням рівня показника ($M_{HF}-M_L$). При дозуванні продукту АС-СОоч в межах 20,0 мас.ч. спостерігається оптимальне співвідношення кінетичних параметрів та його позитивний вплив на ступінь сірчаної вулканізації еластомерних композицій.

Аналіз пружньо-міцнісних характеристик гум (табл. 4) показав, що, як і за нормальних

Таблиця 4

Пружньо-міцнісні властивості модельних гум на основі СКІ-3 з різними типами та вмістом мінеральних наповнювачів

Показник	Значення показника								
	Мінеральний наповнювач відсутній	продукт АС-СОоч. (мас.ч.)				Каолін (мас.ч.)			
		20	40	60	80	20	40	60	80
за нормальних умов									
Умовне напруження при подовженні (f_{300}) 300 %, МПа	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	1,2	1,7	2,7	3,0
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	22,0	17,2	11,0	6,1	3,4	22,1	23,6	22,3	21,6
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	890	880	820	720	680	810	760	660	690
Опір роздиранню (B), кН/м	42	32	17	10	8	37	34	32	25
при 100°C									
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	4,8/ 0,22*	5,4/ 0,31*	6,4/ 0,58*	3,3/ 0,54*	1,9/ 0,56*	9,8/ 0,44*	12,2/ 0,52*	8,1/ 0,36*	7,6/ 0,35*
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	740/ 0,83*	980/ 1,11*	1400/ 1,71*	1300/ 1,81*	1200/ 1,76*	920/ 1,14*	960/ 1,26*	720/ 1,09*	780/ 1,13*
Опір роздиранню (B), кН/м	26/ 0,62*	15/ 0,47*	10/ 0,59*	9/ 0,90*	9/ 1,13*	16/ 0,43*	15/ 0,44*	14/ 0,44*	17/ 0,68*
після теплового старіння при 100°C×24 год.									
Умовне напруження при подовженні (f_{300}) 300 %, МПа	1,6	5,3	1,5	1,7	1,5	5,0	3,2	3,3	5,0
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	13,7/ -38**	17,3/ 0,6**	13,8/ 25**	8,8/ 44**	5,8/ 71**	13,3/ -40**	12,5/ -47**	21,6/ -3**	18,4/ -15**
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	650/ -27**	770/ -12**	730/ -11**	690/ -4**	690/ 1,5**	670/ -17**	560/ -26**	600/ -9**	560/ -19**
Опір роздиранню (B), кН/м	35/ -17**	32/ 0**	21/ 18**	11/ 10**	10/ 25**	25/ -32**	15/ -56**	26/ -19**	24/ -4**
після теплового старіння при 100°C×72 год.									
Умовне напруження при подовженні (f_{300}) 300 %, МПа	–	1,6	1,8	1,8	1,2	–	–	–	9
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	1,6/ -93**	12,4/ -28**	12,6/ 15**	9,7/ 59**	5,0/ 47**	1,8/ -92**	2,0/ -92**	2,9/ -87**	8,3/ -62**
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	290/ -67**	620/ -30**	640/ -22**	670/ -7**	600/ -12**	260/ -68**	200/ -74**	160/ -76**	380/ -45**
Опір роздиранню (B), кН/м	12/ -71**	22/ -31**	13/ -24**	12/ 20**	11/ 38**	13/ -65**	11/ -68**	12/ -62**	16/ -36**

Примітки: * – в знаменнику наведено значення коефіцієнта температуростійкості показника; ** – в знаменнику наведено значення зміни рівня показника в процесі теплового старіння (%).

The use of the products of the refinement and annealing of spent adsorbent of sunflower oil cleaning as fillers for elastomeric compositions

умов випробувань, гуми за наявності продукту АС-СОоч за рівнем показників умовна міцність при розтягуванні (f_p), відносне подовження при розриві (ϵ), опір роздиру (В) при температурі 100°C і після теплового старіння при 100°C протягом 24 год поступаються гумам з каоліном. Однак за значеннями коефіцієнтів температуростійкості та зміни параметрів в процесі теплового старіння вулканізати з дослідним продуктом АС-СОоч позитивно відрізняються від гум з рівномасовим вмістом каоліну і контрольної гуми без мінеральних наповнювачів. За умови тривалішого старіння (при температурі 100°C протягом 72 год, табл. 4) перевага гум, що містять продукт АС-СОоч, відносно гум з каоліном за контрольованими пружньо-міцнісними властивостями ще більш суттєва.

Таким чином, гуми на основі синтетичного ізопренового каучуку, що містять в якості наповнювача очищений адсорбент виробництва соняшникової олії, більш стійкі до дії високої температури і теплового старіння, ніж гуми з промисловим наповнювачем каоліном та гумою без мінеральних наповнювачів. Це явище, вірогідно, пов'язане з адсорбційними властивостями мінеральної складової продукту АС-СОоч до складових дійсного агента вулканізації (ДАВ) [9], що утворюються сірчаною вулканізуювальною системою під час зшивання еластомерної композиції. В процесі короткочасної та тривалої дії високих температур відбувається ініціювання реакційної активності складових ДАВ з подальшим утворенням вулканізаційних зшивок, що супроводжується покращенням властивостей гум за наявності продукту АС-СОоч. Оптимальними фізико-механічними властивостями за різних умов випробувань володіють гуми за наявності близько 20,0 мас.ч. продукту АС-СОоч на 100,0 мас.ч. каучукової основи (табл. 4).

Проведені дослідження впливу додаткового введення 10,0 мас.ч. продуктів АС-СОоч і АС-СОпр на властивості гумової суміші для виготовлення бігової частини протектора показали, що дослідні продукти не тільки не призводять до зниження їх технологічних властивостей відносно показників композицій з рівномасовим вмістом мінерального наповнювача Ultrasil VN 2 GR, а навпаки в певній мірі покращують їх (рис. 4). Так, наприклад, гумова суміш за наявності продукту АС-СОпр володіє пластичністю майже на 20% вищою, ніж за наявності Ultrasil VN 2 GR, і меншим рівнем показника еластичне поновлення. За впливом на технологічні властивості досліджених гумових сумі-

шей продукт АС-СОпр кращий, ніж продукт АС-СОоч (рис. 4).

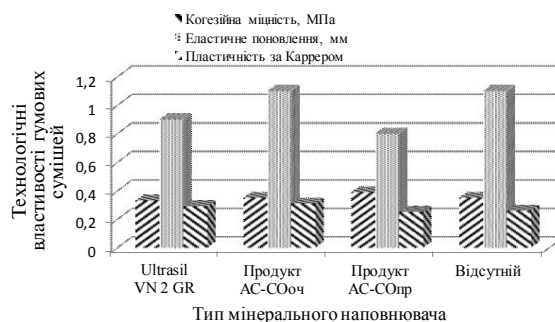


Рис. 4. Технологічні властивості протекторних гумових сумішей з різними типами мінеральних наповнювачів

З наведених на рисунку 5 кінетичних кривих вулканізації протекторних гумових сумішей при температурі 155°C слідує, що додаткове введення 10,0 мас.ч. продукту АС-СОоч супроводжується зменшенням тривалості індукційного періоду вулканізації по відношенню до впливу наповнювача Ultrasil VN 2 GR. За наявності продукту АС-СОпр кінетична крива сірчаної вулканізації характеризується максимальним рівнем рівноважного моменту крутіння на плато вулканізації і тривалістю індукційного періоду рівного контрольній гумовій суміші без мінерального наповнювача.

Більш чітко підкреслюють кінетичні зміни процесу вулканізації гумових сумішей в залежності від типу введеного мінерального наповнювача дані таблиці 5 за показниками час початку вулканізації (t_s), час досягнення оптимуму вулканізації (t_{c90}), швидкість вулканізації (R_v). Зокрема, додаткове введення продукту АС-СОоч

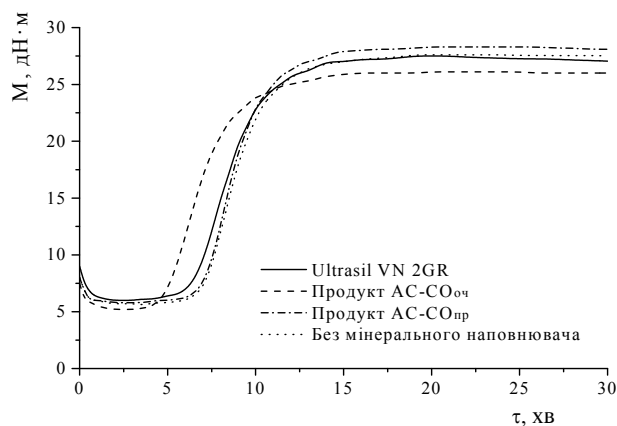


Рис. 5. Кінетичні криві сірчаної вулканізації протекторних гумових сумішей за наявності 10,0 мас.ч. мінеральних наповнювачів

Таблиця 5

Реометричні характеристики гумових сумішей при температурі 155°C за наявності 10,0 мас.ч. мінеральних наповнювачів

Показник	Значення показника			
	Ultrasil VN 2GR	продукт АС-СО _{оч}	продукт АС-СО _{пр}	мінеральний наповнювач відсутній
M_L , дН·м	6,0	5,2	5,8	5,6
M_{HF} , дН·м	27,4	26,2	28,4	27,6
$M_{HF}-M_L$, дН·м	21,4	21,0	22,6	22,0
$(M_{HF}-M_L)_{нап.}-(M_{HF}-M_L)_{ненап.}$, дН·м	-0,6	-1,0	0,6	-
t_s , ХВ	6,1	4,7	6,6	6,6
t_{C90} , ХВ	11,6	10,5	11,8	11,8
R_v , ХВ ⁻¹	18,2	17,2	19,2	19,2

не лише зменшує рівень показника t_s дослідної гумової суміші відносно контрольної композиції без мінерального наповнювача, але й уповільнює процес вулканізації подібно до дії промислового наповнювача Ultrasil VN 2 GR. За наявності продукту АС-СО_{пр} протекторна гума суміш характеризується аналогічним рівнем показників t_s , t_{C90} , R_v , що й контрольна без мінерального наповнювача.

Використання гідрофобізованого продукту АС-СО_{оч} супроводжується формуванням мінімальних значень показників M_L і M_{HF} та відносного ступеню зшивання $M_{HF}-M_L$ (табл. 5). Гумова суміш з термообробленим продуктом АС-СО_{пр}, що характеризується практично відсутністю органічної складової і значно більш високою структурністю, ніж продукт АС-СО_{оч} (табл. 1), володіє в'язкісними характеристиками близькими до рівня контрольної композиції без мінерального наповнювача і максимальним серед досліджених еластомерних композицій рівнем показника відносний ступінь зшивання. За рівнем показника $((M_{HF}-M_L)_{нап.}-(M_{HF}-M_L)_{ненап.})$ [8] витікає, що продукт АС-СО_{пр} приймає участь в утворенні структурної сітки гуми, а ефект взаємодії каучук-продукт АС-СО_{пр} вищий, ніж ефект взаємодії каучукової матриці з продуктом АС-СО_{оч} чи Ultrasil VN 2 GR (табл. 5).

Отже, додатково введені 10,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучукової основи дослідні мінераловмісні адсорбенти виробництва соняшникової олії позитивно впливають на формування технологічних властивостей гумових сумішей для виготовлення бігової частини протектора відносно дії промислового наповнювача Ultrasil VN 2 GR. Гідрофобізований природними органічними сполуками продукт АС-СО_{оч} викликає певне ініціювання процесу сірчаної вулканізації на стадії індукційного періоду, уповільнення вулканізації в головному періоді і зниження віднос-

ного ступеня зшивання на плато вулканізації. На відміну від дії продукту АС-СО_{оч} і наповнювача Ultrasil VN 2 GR, при введенні термообробленого продукту АС-СО_{пр} зберігаються збалансовані кінетичні параметри процесу вулканізації та високий рівень відносного ступеню зшивання, які притаманні контрольній еластомерній композиції у відсутності мінерального наповнювача у її складі.

Оскільки раніше нами було встановлено, що продукт АС-СО_{оч} є мінеральним наповнювачем напівпосилуючої дії гум на основі нестереорегулярного бутадієн-метилстирольного каучуку [2], то на фоні оптимального дозування посилуючого технічного вуглецю марки HAF [7] і каучукової основи частково зі стереорегулярним цис-1,4-полібутадієном, що містяться у складі протекторної гуми, важко було очікувати покращення їх міцнісних і динамічних характеристик від додаткового введення дослідних продуктів. Це підтверджує рівень показників фізико-механічних властивостей протекторних гум за наявності 10,0 мас.ч. мінеральних наповнювачів (табл. 6).

Встановлено, що використання дослідного термообробленого продукту АС-СО_{пр} не лише забезпечує збереження рівня пружньо-міцнісних показників відносно гум з продуктом АС-СО_{оч}, але й приводить до підвищення умовного напруження при 300% подовженні до рівня гум з аморфним діоксидом кремнію – наповнювачем марки Ultrasil VN 2 GR. Додаткове введення 10,0 мас.ч. високодисперсних продуктів АС-СО_{оч} і АС-СО_{пр}, як і Ultrasil VN 2 GR, приводить до підвищення рівня показника теплоутворення гум при багаторазовому стисканні до 10% в порівнянні з контрольною гумою без мінеральних наповнювачів (табл. 6). Але на відміну від промислового діоксиду кремнію, дослідні продукти позитивніше впливають на рівень по-

Таблиця 6

Фізико-механічні властивості протекторних гум за наявності 10,0 мас.ч. мінеральних наповнювачів

Показник	Значення показника			
	Ultrasil VN 2 GR	Продукт АС-СОоч	Продукт АС-СОпр	Мінеральний наповнювач відсутн
Міцнісні характеристики				
Умовне напруження при 300% подовженні, f_{300} , МПа	10,2	8,6	10,0	9,6
Умовна міцність при розтягуванні, f_p , МПа	17,4	15,5	15,5	17,5
Відносне подовження при розтязі, ϵ , %	510	510	470	520
Опір роздиранню, B , кН/м	51	51	49	54
Твердість за Шором А, ум. од.	67	66	67	66
Динамічні характеристики				
Втомна витривалість при багаторазовій деформації ($\epsilon_{\text{дин}}=100\%$; $v=250$ циклів/хв), N , тис. циклів: за н.у. після старіння (120°C , 12 год)	425,6	286,5	74,9	>720,0
	1,8	1,8	0,5	0,8
Опір до утворення і росту тріщин, тис. циклів: за н. у. видимі до 12 мм після старіння (120°C , 12 год) видимі до 12 мм	24,5	17,1	17,2	27,0
	42,5	28,9	23,3	31,5
	2,9	2,2	2,3	2,8
	8,5	9,5	4,7	4,3
Теплоутворення за Гудрічем, $^\circ\text{C}$	40	39	40	36
Відносне залишкове стискання, %	3,6	2,8	3,3	2,8

казника відносне залишкове стискання. Не володіючи позитивним впливом на втомну витривалість при багаторазовій деформації, опір гум утворенню і росту тріщин при багаторазовому згинанні при нормальних умовах випробувань, гуми за наявності дослідних адсорбентів виробництва соняшникової олії наближаються до показників гум з промисловим діоксидом кремнію після теплового старіння. Вірогідно, через меншу ступінь зшивання (за показниками $M_{\text{HF}} - M_L$ і f_{300} , табл. 5, 6) гуми з гідрофобізованим продуктом АС-СОоч за динамічними характеристиками переважають вулканізати з термообробленим продуктом АС-СОпр.

Таким чином, додаткове введення 10,0 мас.ч. дослідних продуктів АС-СОоч та АС-СОпр викликає лише незначне (до 10%) зниження рівня окремих пружньо-міцносних показників наповнених оптимальною концентрацією посилюючого технічного вуглецю протекторних гум відносно вулканізаторів з аналогічним вмістом діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR. Як наповнювачі дослідні продукти поступаються активному відомому мінеральному наповнювачу за позитивним впливом на формування динамічних характеристик протекторних гум за нормальних умов і близькі – після теплового старіння.

Висновки

Методом мікроскопії встановлено, що очищений розчинниками адсорбент виробництва соняшникової олії – продукт АС-СОоч є гідрофобізованою аморфною мінеральною речовиною на основі діоксиду кремнію у формі пористих уламків твердої піни малої щільності. Термооброблення продукту АС-СОоч при 800°C суттєво змінює фізико-хімічні характеристики і перетворює його на більш високоструктурний дисперсний порошокподібний матеріал з розвинутою поверхнею агрегатів, що характеризується відсутністю органічної складової (продукт АС-СОпр).

Показано, що з підвищенням дозування продукту АС-СОоч від 20,0 до 80,0 мас.ч. як наповнювача еластомерних композицій на основі цис-1,4-поліізопрену марки СКІ-3, на відміну від дії відомого алюмосилікатного наповнювача каоліну, уповільнюється процес сірчаної вулканізації і знижується відносний ступінь зшивання. Гідрофобізований природними органічними складовими продукт АС-СОоч суттєво поступається каоліну за посилюючою дією не лише в гумовій суміші, а і в гумах за їх пружньо-міцнісними характеристиками. Встановлено, що особливістю гум з продуктом АС-СОоч є їх більш висока, ніж у гум з каоліном, температуростійкість і стійкість до тепло-

вого старіння. Позитивним співвідношенням кінетичних параметрів вулканізації та ступеня зшивання, оптимальними фізико-механічними властивостями гум за різних умов випробувань володіли еластомерні композиції на основі СКІ-3 за наявності близько 20,0 мас.ч. продукту АС-СОоч на 100,0 мас.ч. каучукової основи.

Експериментально встановлено, що додатково введені 10,0 мас.ч. дослідних мінераловмісних продуктів позитивно впливають на формування технологічних властивостей гумової суміші на основі дієнових каучуків для виготовлення бігової частини протектора відносно дії промислового наповнювача марки Ultrasil VN 2 GR. На відміну від дії продукту АС-СОоч і наповнювача Ultrasil VN 2 GR, при введенні термообробленого продукту АС-СОпр зберігаються збалансовані кінетичні параметри процесу вулканізації та високий рівень зшивання еластомерної композиції протекторного типу. На тлі оптимального дозування посилюючого технічного вуглецю протекторної гуми і відносно вулканізаторів з Ultrasil VN 2 GR, дослідні продукти АС-СОоч і АС-СОпр не володіють ефектом посилення.

Наведено пояснення залежностей змін технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних властивостей еластомерних композицій від введення очищеного та термообробленого адсорбенту виробництва соняшникової олії як перспективних екологічно безпечних наповнювачів, які дозволяють розширити існуючий асортимент світлих мінеральних наповнювачів для гум. Також представлені дослідження допомагають вирішувати екологічні проблеми утилізації відпрацьованих адсорбентів виробництва олій як на державному так і на світовому рівнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: ОАО «ВНК НПО «Машиностроение», 2008. – 383 с.
2. Оцінка можливості використання вторинної мінеральної сировини виробництва соняшникової олії у складах еластомерних композицій / В.І. Овчаров, Л.Р. Юсупова, Б.В. Мурашев, М.В. Торопін // Питання хімії та хім. технології. – 2019. – № 2. – С.99-105.
3. Использование отходов маслосеменов в котельной масложирового предприятия / А.А. Собченко, К.П. Костогрыз, Ю.И. Хвастухин, С.Н. Роман // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 3. – С.44-48.
4. Золочевский В.Т., Деревенко В.В. Ресурсосберегающая технология рафинации растительных масел // Матер. X Межд. конф. «Масложировая индустрия–2010», – СПб., 2010. – С.40-44.
5. Ullah Z., Bustam M.A., Man Z. Characterization of waste palm cooking oil for biodiesel production // Int. J. Chem. Eng. Appl. – 2014. – Vol.5. – No. 2. – P.134-137.
6. Davidson G. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. – Royal Society of Chemistry, 2000. – 400 p.
7. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
8. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. – 512 с.
9. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

Надійшла до редакції 18.05.2020

THE USE OF THE PRODUCTS OF THE REFINEMENT AND ANNEALING OF SPENT ADSORBENT OF SUNFLOWER OIL CLEANING AS FILLERS FOR ELASTOMERIC COMPOSITIONS

V.I. Ovcharov ^a, A.V. Myronyuk ^b, L.A. Sokolova ^{a,*}, I.V. Sukha ^a
^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

* e-mail: sokolovalina18@gmail.com

The physicochemical characteristics of the spent adsorbent used for cleaning of sunflower oil after its hydrophobization and further heat treatment at 800°C were studied. It was shown that the obtained products were porous fragments of low-density solid foam; the heat treatment completely removed the organic component, improving the structural properties of the material. The features of the technological, vulcanization and physical-mechanical properties of the elastomeric compositions based on cis-1,4-polyisoprene with the introduction of the studied products were determined when the dose of the filler was 20–80 (in parts per hundred rubber). The optimal dose of the product was stated to be 20 parts per hundred rubber with respect to the rubber base. The advantages of rubbers containing the obtained products were discussed in terms of temperature resistance and resistance to heat aging. It was shown that the adsorbent of cleaning of sunflower oil could be successfully used as fillers in the elastomeric compositions based on a combination of general-purpose rubbers (SKD and SKMS-30 ARKM-15) to manufacture the tread section of tire tread. Balanced kinetic parameters of the vulcanization process and a high level of rubber crosslinking were maintained after the introduction of the heat-treated product. The changes in the technological, vulcanization, physical-mechanical properties of elastomeric compositions caused by the introduction of purified and heat-treated spent adsorbent of the production of sunflower oil were explained in this work.

Keywords: elastomeric composition; mineral filler; adsorbent; cleaning of sunflower oil; technological, vulcanization and physical-mechanical properties.

REFERENCES

1. Pichugin A.M., *Materialovedcheskie aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Issues of materials science concerning the creation of tire rubbers]. OAO VNK NPO Mashinostroenie Publishers, Moscow, 2008. 383 p. (in Russian).
2. Ovcharov V.I., Yusupova L.R., Murashevych B.V., Toropin N.V. Otsinka mozhlivosti vikoristannya vtorinnoi mineral'noyi syrovyny vyrobnytsva sonyashnykovoyi oliyi u skladakh elastomernykh kompozytsii [Assessment of using secondary raw materials from sunflower oil production as a compound of elastomeric compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 2, pp. 99-105. (in Ukrainian).
3. Sobchenko A.A., Kostogryz K.P., Hvastuhin Yu.I., Roman S.N. Ispol'zovanie othodov maslopererabotki v kotel'noi maslozhirovogo predpriyatiya [Use of oil processing waste in a boiler plant of an oil and fat enterprise]. *Energotekhnologii i Resursoberezhnie*, 2012, no. 3, pp. 44-48. (in Russian).
4. Zolocheskij V.T., Derevenko V.V., Resursoberegayushchaya tekhnologiya rafinatsii rastitel'nykh masel [Resource-saving technology for refining vegetable oils]. *Proceedings of the X International Conference «Oil and Fat Industry—2010»*. Russia, Sankt-Petersburg, 2010, pp. 40-44. (in Russian).
5. Ullah Z., Bustam M.A., Man Z. Characterization of waste palm cooking oil for biodiesel production. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 134-137.
6. Davidson G., *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Royal Society of Chemistry, 2000.
7. Reznichenko S.V., Morozova Y.L., *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Tom 1. Kauchuki i ingridienty* [Big reference book for specialists in rubber. Part 1. Rubbers and ingredients]. Tekhinform Publishers, Moscow, 2012. 744 p. (in Russian).
8. Orlov V.Yu., Komarov A.M., Lyapina L.A., *Proizvodstvo i ispol'zovanie tekhnicheskogo ugleroda dlya rezin* [Production and use of carbon black for rubbers]. Aleksandr Rutman Publishers, Yaroslavl, 2002. 512 p. (in Russian).
9. Dontsov A.A., *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Elastomer structuring processes]. Khimiya, Moscow, 1978. 288 p. (in Russian).