

УДК 678.028.2+664.3.033+658.567.3

Л.О. Соколова ^а, І.В. Суха ^а, О.А. Панфілова ^а, В.І. Овчаров ^а, В.О. Тищенко ^б

ОЦІНЮВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ РЕГЕНЕРОВАНИХ ВІДХОДІВ МАСЛОЖИРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У СКЛАДІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна
^б Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна

Запропоновано шлях використання регенованих відходів масложирової промисловості у складі еластомерних композицій на основі полідієнів. З використанням сучасних інструментальних методів визначено хімічний склад та фізико-хімічні характеристики продуктів жиро-, восковмісної фракції (ЖВФ) вторинної сировини виробництва соняшникової олії. Досліджено комплекс технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних та інших властивостей наповнених і ненаповнених модельних еластомерних композицій на основі бутадієн- α -метилстирольного каучуку за наявності 1,5 мас.ч. ЖВФ. Показана доцільність використання досліджуваних біодобавок в наповнених еластомерних композиціях з одержанням високого рівня їх властивостей та розширення асортименту екологічно безпечних інгредієнтів з поновлюваної рослинної сировини.

Ключові слова: регеновані відходи масложирової промисловості, біодобавка, еластомерна композиція, бутадієн- α -метилстирольний каучук, вулканізаційна активність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-89-99

Вступ

Україна є світовим лідером з виробництва та експорту соняшникової олії. Її продаж за кордон приносить ~11% від усієї експортної виручки держави [1]. У 2020 році експорт соняшникової олії сягнув рекордного показника – 6,9 млн. тонн.

Все більший попит сьогодні викликає рафінована олія завдяки своїй поліфункціональності. У виробництві така олія проходить довгий шлях очистки і складається з наступних етапів: механічна очистка, гідратація, нейтралізація, відбілювання, виморожування, дезодорація та азотування [2]. Процес відбілювання полягає в обробці олії адсорбентом (фільтрувальним порошком) природного походження (переважно, спеціальною глиною), в результаті чого відбувається поглинання фарбувальних пігментів (їх наявність загрожує готовій олії передчасним окисненням, відповідно, псуванню). Відпрацьований фільтру-

вальний порошок являє собою пористий матеріал, частинки якого мають розвинену капілярну систему, заповнену переважно нейтральною олією, вільними жирними кислотами, воском та іншими воскоподібними речовинами.

Відпрацьований фільтрувальний порошок містить 26–57% жирових речовин та належить до IV класу небезпеки. У доступних джерелах науково-технічної інформації вдалося виявити відомості про технічні рішення, що забезпечують регенерацію або знежирення відпрацьованих фільтрувальних матеріалів [3,4]. В результаті регенерації відпрацьованих фільтрувальних матеріалів різними методами одержують знежирені до різного ступеню фільтрувальні порошки з розвиненою капілярною системою та воскоподібну фракцію.

З огляду на те, що найбільш масове використання відпрацьованих фільтрувальних порошків у будівельній індустрії, тваринництві, тощо не

© Л.О. Соколова, І.В. Суха, О.А. Панфілова, В.І. Овчаров, В.О. Тищенко О.М., 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Evaluation of the possibility of using regenerating oil and fat industry waste in elastomeric compound

вирішує екологічну проблему через малу потребу цієї добавки, нами здійснено спробу використати регенований фільтрувальний порошок відбілювання соняшникової олії як наповнювач еластомерних композицій [5,6].

З літературних джерел [7,8] відомо, що одержана при регенерації відпрацьованого фільтрувального порошку гомогенна суміш містить різні класи органічних сполук. Основними компонентами цієї суміші є воски – естери вищих жирних кислот та вищих одноатомних (рідше двоатомних) спиртів. До решти супутніх компонентів можна віднести такі сполуки, як вільні вищі жирні кислоти, вуглеводні, гідроперокси, лактони, стероли, стериди, аліфатичні спирти та деякі інші сполуки [9]. Враховуючи наведений хімічний склад жирно-, восковмісної фракції (ЖВФ) регенованого органічного складника відходу стадії вінтеризації соняшникової олії і світову тенденцію до раціонального природокористування, виникає інтерес до оцінювання ЖВФ у складі еластомерних композицій як інгредієнта ненафтового походження [10,11].

Метою даної роботи стало встановлення впливу жирно-, восковмісної фракції, одержаної при регенерації відпрацьованого фільтрувального порошку олійного виробництва, на формування технологічних, вулканізаційних та фізико-механічних властивостей модельних ненаповнених і наповнених еластомерних композицій на основі бутадієн-а-метилстирольного каучуку.

Експериментальна частина

Матеріали

Предметом дослідження стала ЖВФ, одержана при регенерації відпрацьованого фільтрувального порошку з виробництва соняшникової олії ПРАТ «Олейна» (м. Дніпро, Україна). Відмивання порошку здійснено за наступною методикою: у тригорлу колбу об'ємом 3500 см³, обладнану термометром і мішалкою, завантажують 300 г замасленого відпрацьованого порошку та додають 2200 см³ дихлоретану; суміш витримують 3 години при перемішуванні за температури 50–60°C; охолоджують до кімнатної температури і проводять вакуумне фільтрування; додатково залишок на фільтрі промивають 200 см³ свіжого дихлоретану і повторно фільтрують. Із одержаного фільтрату на роторному випарнику видаляють дихлоретан, при цьому в кубі залишається 120–130 г прозорої, липкої на дотик, в'язкої маси жовто-коричневого кольору. Термовитримання у відкритих бюксах за температур 100°C або 160°C проводять у термостаті до постійної маси, охолоджують до кімнатної температури та одержують два зразки жирно-, восковмісної фракції:

ЖВФ-100 та ЖВФ-160, відповідно. Одержані фракції являють собою прозорі, в'язкі гомогенні суміші бурштинового кольору, липкі на дотик, без чітко вираженого запаху.

Регенерацію відпрацьованого фільтрувального порошку та підготовку зразків ЖВФ для подальших випробувань здійснено у лабораторії ДВНЗ УДХТУ під керівництвом провідного інженера НДІ гальванохімії ДВНЗ УДХТУ Торопіна М.В.

Для визначення напрямів практичного застосування ЖВФ було здійснено її випробування в еластомерних композиціях модельного типу. Як модельні еластомерні матриці використано ненаповнену та наповнену композиції на основі синтетичного нестереорегулярного за будовою бутадієн-а-метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК наступного складу: 100,0 мас.ч. каучуку; 2,0 мас.ч. сірки природної; 3,0 мас.ч. ди-(2-бензтіазоліл)дисульфід; 5,0 мас.ч. оксиду цинку; 40,0 мас.ч. технічного вуглецю типу N 330 (лише у наповненій суміші) [12]. Маточні гумові суміші виготовлені на лабораторному гумозмішувачі 4,5/20–140, об'єм змішувальної камери 4,5 дм³, робочий об'єм змішувальної камери 2,2 дм³, тиск у пневмосистемі 0,4–0,6 МПа. Досліджувані добавки – ЖВФ та стеаринова кислота технічна (країна виробник Індонезія), – являють собою суміш стеаринової кислоти з домішками пальмітинової, олеїнової кислот, тощо) введено на лабораторних вальцях Пд 320 160/160, швидкість обертання валків вальців 23,0±0,5 об./хв, фрикція 1:1,25 за схемою, наданою в табл. 1.

Таблиця 1
Схема введення у маточні суміші досліджуваних добавок

Найменування досліджуваних сполук	Дозування, мас.ч.			
	–	1,5	–	–
Стеаринова кислота	–	1,5	–	–
ЖВФ-100	–	–	1,5	–
ЖВФ-160	–	–	–	1,5

Вулканізацію стандартних зразків виконано при оптимальному режимі у вулканізаційному пресі 160–600 Э, тиск пари при вулканізації 0,4±0,01 МПа.

Методи дослідження

Структурні особливості ЖВФ вивчали методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі Tensor-37 з Фур'є-перетворенням (фірма Bruker, Німеччина) у спектральному діапазоні 600–4000 см⁻¹. Зразки знімали у тонкому шарі між скляними пластинами КВг. Термогравіметричний аналіз зразків ЖВФ виконано на дериватографі системи «Paulik» фірми МОМ (Угорщина) при швидкості

нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до максимальної температури 800°C . Кріоскопічним методом визначено середню молекулярну масу зразків ЖВФ. Відповідно до міжнародного стандарту ISO 3961:2009 «Animal and vegetable fats and oil – determination of iodine value» встановлено значення йодного числа досліджуваних зразків.

Сумісність досліджуваних добавок з каучуком оцінено з використанням методу рівноважного набрякання.

Визначення реологічних, вулканізаційних, динамічних і релаксаційних властивостей еластомерних композицій виконано на безроторному реометрі MDR 3000 Professional компанії Mon Tech (Німеччина) з використанням програмного забезпечення Mon Control, у відповідності до міжнародних стандартів ISO 6502, ASTM D 52289, ASTM D 53529, ASTM D 6204, ASTM D 6601. Визначення характеристик гум проведено відповідно до діючих міжнародних і вітчизняних стандартів: пружньо-міцнісні властивості визначали за ДСТУ ISO 34-1:2019, ДСТУ ISO 37:2019; еластичність за відскоком – ДСТУ ISO 4662:2019; залишкову деформацію стискання – ДСТУ ISO 815:2019; загальні вимоги ДСТУ ISO 6502:2019 [10,12].

Результати та обговорення

Характеристика ЖВФ

За різницею ваги тиглів з замасленим фільтрувальним порошком до прожарювання у муфелі за температури 800°C до постійної маси та після прожарювання визначена маса органічної складової, десорбованої з поверхні мінералу, яка склала 56,3%.

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопії (рис. 1) показав, що спектри зразків ЖВФ становлять собою суміш тригліцеридів рослинних олій та жирних кислот. Зразки ЖВФ-100 та ЖВФ-160 практично ідентичні, відрізняються лише за співвідношенням складників суміші. Спектри за усіма смугами практично збігаються зі спектрами тригліцеридів рослинних олій: смуги поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ 1740 cm^{-1} та $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ 1172 cm^{-1} естерних груп [13]. Наявність широкої смуги поглинання $\text{C}=\text{O}-\text{H}$ жирних кислот при $3560-2500\text{ cm}^{-1}$ та, відповідно, присутність на ділянці поглинання валентних коливань карбонільних груп плеча (1715 cm^{-1}) смуги $\text{C}=\text{O}$ 1740 cm^{-1} , а також невелика відмінність на ділянці відбитків пальців підтверджують присутність жирних кислот у досліджуваних зразках. Присутність ненасичених вуглеводнів фіксується характерними смугами при 1633 cm^{-1} . Відсутність полоси валентних коливань при 3007 cm^{-1} $\text{C}=\text{H}$ зв'язків свідчить про присутність у суміші насичених жирних кислот (типу пальмітинової, стеаринової тощо).

У суміші також, вірогідно, присутні інші сполуки, наприклад, воски, які є сумішами естерів високомолекулярних аліфатичних одно- та двоатомних спиртів і насичених жирних кислот.

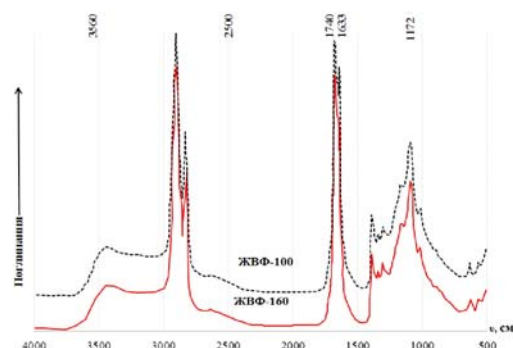


Рис. 1. ІЧ-спектри досліджуваних сполук

Аналіз результатів термогравіметричного аналізу (рис. 2) показав, що до температури 52°C усі досліджувані зразки термічно стабільні. Більш високотемпературне термічне оброблення зразка ЖВФ-160, у порівнянні з ЖВФ-100, змінює процес його термічної деструкції і, відповідно, характер кривої втрати маси. У температурному інтервалі переробки гумових сумішей ($45-90^{\circ}\text{C}$) ЖВФ-100 втрачає 8% маси; ЖВФ-160 – 3%; стеаринова кислота – менше 1%. Зниження маси ЖВФ при даних температурах, вірогідно, пов'язане з втратою легких складників, а саме, води, залишків розчинника (дихлоретану) тощо. Втрата маси у температурному діапазоні вулканізації найчастіше це $140-170^{\circ}\text{C}$ (в окремих випадках $190-200^{\circ}\text{C}$) наведена в табл. 2.

Підвищення температури термовитримання зразків ЖВФ зі 100 до 160°C супроводжується зниженням показників втрати маси майже у 2 рази в температурному діапазоні до 200°C , вірогідно в якісному складі ЖВФ-160, порівняно з ЖВФ-100, переважають сполуки з більш жорсткою просторовою будовою, а саме міститься більша кількість термостійких ненасичених вуглеводнів. Після 180°C стеаринова кислота з великою швидкістю втрачає масу до 300°C , ЖВФ після 300°C значно набирають швидкість втрати маси до 500°C .

Отже, на відміну від стеаринової кислоти, ЖВФ характеризується наявністю легких складників у температурному діапазоні виготовлення гумових сумішей та вулканізації; термовитримання при 160°C майже втричі зменшує вміст легких складників і впливає на фізико-хімічні властивості ЖВФ, що в подальшому, як традиційно для композиційних матеріалів [14] відображається на характеристиках готових виробів.

Виконано визначення низку фізико-хімічних параметрів ЖВФ і встановлено, що ЖВФ-100 і ЖВФ-160 характеризуються відносною густиною при 20°C в межах 1,06–1,09 г/см³, показником заломлення при 50°C, рівним 1,48; за значенням параметра середня молекулярна маса (табл. 3) ЖВФ перевищують у 3–6 разів стеаринову кислоту та мастило-пом'якшувач Агрінол виробництва ТОВ «РУ НВП Агрінол» (Україна). Йодне число ЖВФ всередньому у 3 рази вище, ніж у стеаринової кислоти, отже, ступінь ненасиченості гомогенної суміші ЖВФ значно переважає. Більш високотемпературна витримка підвищує вміст ненасичених вуглеводнів у складі ЖВФ-160 та знижує її кислотність порівняно з ЖВФ-100.

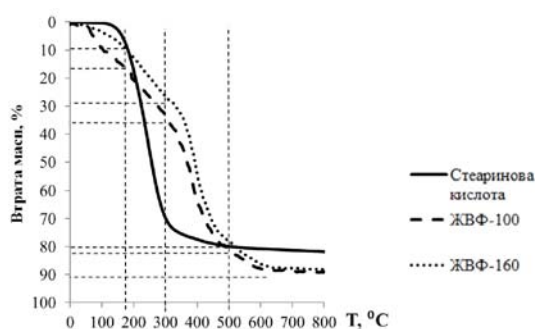


Рис. 2. Термограми досліджуваних сполук

Таблиця 2

Втрати маси за даними термогравіметричного аналізу

Зразок	Втрата маси, %	
	170°C	200°C
ЖВФ-100	16	20
ЖВФ-160	9	12
стеаринова кислота	7	17

Оцінювання сумісності досліджуваних сполук з дієновими каучуками проведено методом рівноважного набрякання при 53°C (температура плавлення стеаринової кислоти). Аналіз результатів (рис. 3) показав, що найвищий ступінь набрякання каучуки мають у мастилі Агрінол. Найбільша спорідненість усіх досліджуваних сполук прослідковується з бутадієн- α -метилстирольним каучуком (марки СКМС-30 АРК) нерегулярної

структури, менша з ізопреновим каучуком (марки СКІ-3) регулярної структури, найнижча зі стереорегулярним бутадієновим каучуком (марки СКД). Така тенденція обумовлена не лише регулярністю будови каучуків, а й щільністю упаковки їх молекул. Ступінь набрякання каучуків у ЖВФ-100 (близький до стеаринової кислоти) більше ніж вдвічі вищий, ніж у ЖВФ-160, що свідчить про кращу сумісність каучуків з ЖВФ-100, а отже і про їх більшу спорідненість. Така тенденція може бути пов'язана з вищою кислотністю ЖВФ-100 та збільшеним вміст легких продуктів у її складі.

Отже, відповідно до результатів ІЧ-спектроскопії ЖВФ являють собою гомогенну суміш тригліцеридів рослинних олій, восків, насичених жирних кислот та ненасичених вуглеводнів. Термогравіметричним аналізом встановлена достатня термічна стабільність ЖВФ у температурному діапазоні перероблення та вулканізації еластомерних композицій; виявлена наявність легких складників у зразках ЖВФ, кількість яких зменшується при високотемпературній термовитримувannya зразка ЖВФ-160, що супроводжується підвищенням ступеню ненасиченості зразка та зниженням кислотності у порівнянні з ЖВФ-100. Сумісність досліджуваних добавок з дієновими каучуками знаходиться на рівні зі стеариновою кислотою (ЖВФ-100), поступаючи мастилу Агрінол. Найвищий ступінь сумісності усіх досліджуваних добавок прослідковується з каучуком СКМС-30 АРК.

Формування властивостей ненаповнених модельних еластомерних композицій

Проведена рівномасова заміна органічного активатора сірчаної вулканізації стеаринової кислоти на різні типи ЖВФ відповідно до схеми, наведеної у табл. 1.

Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації за температури 165°C (рис. 4) свідчать про суттєвий вплив ЖВФ на швидкість вулканізації в основному періоді (за кутом нахилу кривих), на відносний ступінь поперечного зшивання та характер самих кінетичних кривих, а саме, криві з постійним підвищенням крутного моменту за наявності ЖВФ.

Таблиця 3

Фізико-хімічні параметри ЖВФ, стеаринової кислоти, мастила Агрінол

Найменування досліджуваних сполук	Фізико-хімічні параметри		
	йодне число, г I ₂ /100 г	середня молекулярна маса, г/моль	кислотне число, мг(КОН)/г
ЖВФ-100	20,82	1223,22	14,40
ЖВФ-160	26,74	1604,01	13,44
Стеаринова кислота	8,41	274,92	206,11
Мастило Агрінол	3,90	405,68	0,74

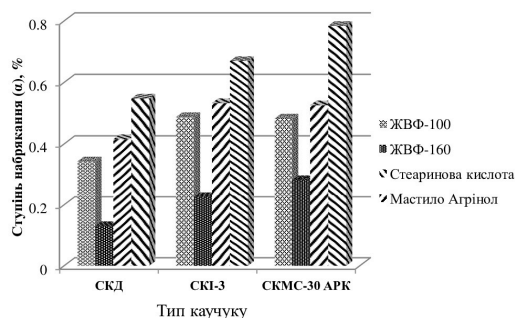


Рис. 3. Залежність рівноважного ступеня набрякання дієнових каучуків від типу досліджуваних сполук

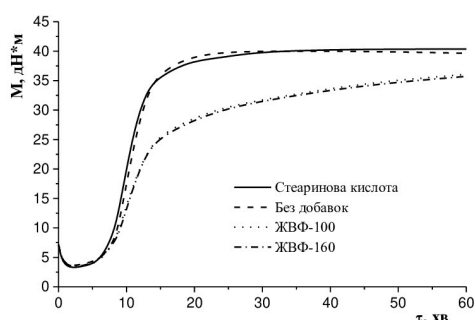


Рис. 4. Кінетичні криві сірчаної вулканізації за температури 165°C ненаповнених еластомерних композицій з досліджуваними добавками

ЖВФ та стеаринова кислота при розгляді їх в ролі органічних активаторів на стадії індукційного періоду та початковій стадії вулканізації за рівнем показників t_i та t_{dis} (табл. 4) не суттєво відрізняються за впливом від композиції без органічного активатора, а, відповідно, і на реакцію взаємодії прискорювача з оксидом цинку з утворенням активних полісульфідних сульфуруючих комплексів і початком зшивання [15].

Але судячи з даних рис. 4, еластомерні композиції з ЖВФ, на відміну від контрольних композицій, утворюють сульфуруючі комплекси та вулканізаційні зшивки за іншим механізмом, а процес генерації вулканізаційних зшивок в головному періоді перебігає в два етапи: перший – з більш високою швидкістю, другий – уповіль-

нено. Звідси, головний період зшивання СКМС-30 АРК за наявності ЖВФ характеризується і двома різними за рівнем показників умовними константами швидкості вулканізації (табл. 4) на першому (чисельник) та другому (знаменник) етапах. Враховуючи результати робіт з вивчення хімізму прискореної сірчаної вулканізації полідієнів [15], в яких досліджувалась роль жирних кислот і інших ПАР як каталізаторів міжфазних реакцій, в даному випадку вірогідною є реакція прискорювача зі складниками ЖВФ частково з утворенням більш термостабільних, ніж зі стеариновою кислотою, полісульфідів, які і уповільнюють утворення зшивок на другому повільнішому етапі головного періоду вулканізації, зменшують відносний ступінь зшивання гум (рис. 4).

Встановлено, що зниження в 2 рази вмісту вільної сірки у вулканізатах з ЖВФ (рис. 5), порівняно з гумами без органічного активатора або зі стеариновою кислотою, при близьких значеннях показника вміст зв'язаної сірки свідчать про вірогідне утворення ЖВФ на початковій стадії вулканізації певної частки менш реакційно активних термостабільних полісульфідних комплексів з сіркою та іншими компонентами вулканізуючої системи. Така тенденція також може бути пов'язана з наявністю у складі ЖВФ значної кількості ненасичених вуглеводнів, які здатні провокувати реакції з сіркою і, відповідно, знижувати кількість вільної сірки, яка необхідна для зшивання макромолекул каучуку.

Зміни вулканізаційних характеристик еластомерних композицій за наявності ЖВФ супроводжуються підвищенням рівня ефекту Пейна і тангенса кута механічних втрат (рис. 6). В порівнянні з композиціями без добавок або зі стеариновою кислотою максимальна гетерогенність і схильність до змін мікроструктури гум під дією зсувних деформацій притаманна гумами з дослідним продуктом ЖВФ-100, дещо менша – ЖВФ-160. Найбільшими гістерезисними втратами і, відповідно, теплоутворенням володіли гуми з ЖВФ-100.

Таблиця 4

Кінетичні характеристики еластомерних композицій за температури 165°C, розраховані за методикою [15] на базі кривих в залежності $\ln(M_n - M_i) = f(t)$

Тип добавки	Показник		
	тривалість індукційного періоду вулканізації, t_i , хв	час дисоціації прискорювача, t_{dis} , хв	умовна константа швидкості вулканізації, k_2 , хв ⁻¹
Без добавок	9,0	10,0	0,40
Стеаринова кислота	8,3	9,0	0,31
ЖВФ-100	8,0	9,0	0,23/0,15
ЖВФ-160	8,3	9,0	0,24/0,16

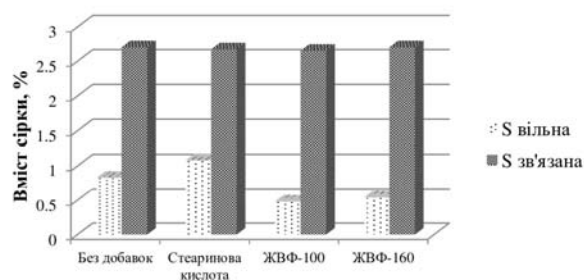


Рис. 5. Залежність вмісту зв'язаної та вільної сірки у ненаповнених вулканізатах від типу досліджуваних добавок

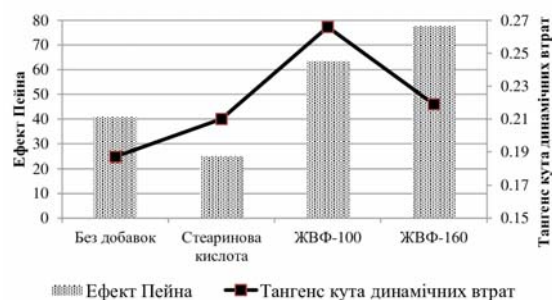


Рис. 6. Залежність деформаційних параметрів еластомерних композицій від типу досліджуваних добавок

Отже, досліджувані продукти ЖВФ мають нижчу ефективність як активатори сірчаної вулканізації, ніж стеаринова кислота, і не утворюють комплекси з високим ефектом зшивання; викликають підвищення гетерогенності мікроструктури, зниження високоеластичних властивостей і підвищення гістерезисних втрат при динамічних деформаціях гум. Це є наслідком низької загальної сумісності складників ЖВФ з каучуковою матрицею, особливостями їх впливу на формування зшивок сірчаною вулканізуювальною системою.

Формування властивостей наповнених модельних еластомерних композицій

Наповнена еластомерна композиція має ідентичний до попередньої якісний та кількісний склад, окрім додаткового наповнення 40,0 мас.ч. технічного вуглецю (ТВ). Досліджувані добавки введені за схемою, зазначеною у табл. 1.

Кінетичні криві вулканізації, наприклад, при 155°C (рис. 7,а) свідчать про дещо інший вплив ЖВФ на швидкість вулканізації та ступінь зшивання наповнених композицій у порівнянні з ненаповненими (рис. 4). Це також підтверджується рівнем характеристик таких як максимальна швидкість та відносний ступінь зшивання (табл. 5).

Показник максимальна швидкість зшивання в конкретній точці кінетичної кривої (рис. 7,б) не

може повністю охарактеризувати процес вулканізації в головному періоді, тому додатково визначено швидкість вулканізації (V) із врахуванням приросту крутного моменту [10]. Рівень даного показника засвідчив вищу активність дії ЖВФ відносно стеаринової кислоти, як органічних активаторів сірчаної вулканізації (табл. 5). Процес зшивання наповнених композицій за наявності ЖВФ характеризується значно меншим значенням показника ефективна енергія активації, ніж зі стеариновою кислотою і, відповідно, меншим підвищенням швидкості та умовної константи швидкості зі збільшенням температури вулканізації на 10°C, про що також свідчить, наприклад, рівень показника температурний коефіцієнт вулканізації за умовною константою швидкості.

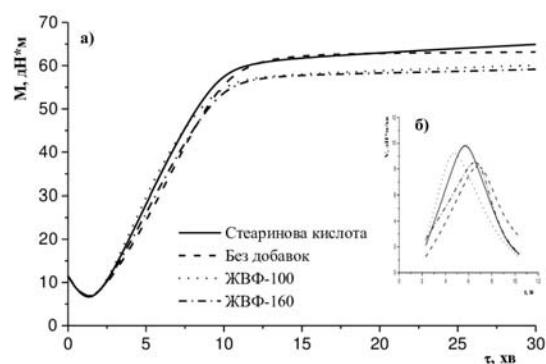


Рис. 7. Кінетичні криві сірчаної вулканізації (а) та зміна швидкості зшивання (б) за температури 155°C наповнених еластомерних композицій з досліджуваними добавками

За впливом на ступінь зшивання при 165°C ЖВФ поступаються стеариновій кислоті у наповнених композиціях (рис. 7) значно менше, ніж у ненаповнених (рис. 4), отже технічний вуглець має значний вплив на протікання процесу вулканізації. Розділенням ефекту взаємодії каучук-ТВ і ефекту поперечного зшивання вулканізуювальною системою встановлено, що ЖВФ як складові вулканізуювальної системи наповненої еластомерної композиції мають позитивний вплив на утворення вулканізаційних зшивок і за ефективністю наближаються до стеаринової кислоти. Вищу активність в реакції прискореної сірчаної вулканізації полідієну має ЖВФ-100 (табл. 5).

Більш низький рівень показника відносний ступінь зшивання за наявності ЖВФ, в порівнянні з композиціями без добавок або зі стеариновою кислотою, супроводжується майже на чверть меншим вмістом у вулканізатах зв'язаної сірки та на 20% більшим вмістом вільної сірки (рис. 8).

Таблиця 5

Вулканізаційні та реометричні характеристики (DIN 53529) наповнених еластомерних композицій за наявності досліджуваних добавок (чисельник/знаменник – за температур 155/165°C)

Показник	Тип добавки			
	без добавки	стеаринова кислота	ЖВФ-100	ЖВФ-160
Відносний ступінь зшивання, $S'_{max}-S'_{min}$, дН·м	58,10	62,68	56,63	55,96
	59,06	60,13	56,03	55,73
Максимальна швидкість зшивання, Peak rate, дН·м/хв	8,96	10,73	10,16	9,30
	19,17	20,66	17,64	17,23
Швидкість вулканізації, $V=(M_{TC90}-M_{TS1})/TC90-TS1$, дН·м/хв [10]	5,70	3,73	5,37	5,08
	12,06	10,22	10,71	10,31
Умовна константа швидкості, k_2 , хв ⁻¹	0,41	0,21	0,41	0,24
	0,68	0,56	0,75	0,45
Температурний коефіцієнт вулканізації, $K_{10}=(k_2(T+10)/k_2(T))$	1,66	2,67	1,83	1,88
Ефективна енергія активації вулканізації, E , кДж/моль [10]	79,63	156,64	95,01	99,33

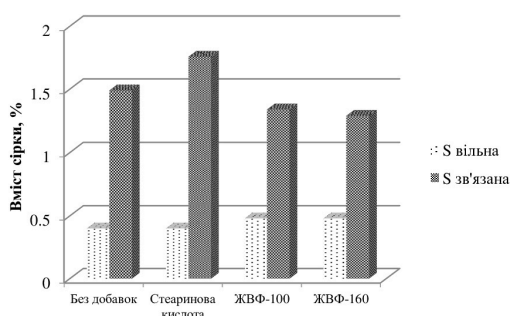


Рис. 8. Залежність вмісту зв'язаної та вільної сірки у наповнених вулканізатах від типу досліджуваних добавок

Визначений комплексний динамічний модуль досліджуваних гум (G^* , кПа (ASTM D 6601)) наступний: без добавок – 302,46; зі стеариновою кислотою – 282,78; з ЖВФ-100 – 336,02; з ЖВФ-160 – 322,17. Даний показник, кількісно характеризуючи ефект Пейна і корелюючи із ступенем диспергування ТВ в еластомерній композиції, показав, що гуми з ЖВФ характеризуються більш високим (до 20%) рівнем параметра G^* , ніж контрольна без добавок та зі стеариновою кислотою, отже введення в композицію ЖВФ за ефектом Пейна супроводжується погіршенням розподілу ТВ. Якщо вважати, що фізично ефект Пейна стосується зміни мікроструктури матеріалу, викликаной деформацією, тобто до розриву і поновлення слабких фізичних зв'язків, які поєднують сусідні кластери наповнювача, то вірогідно, введені біодобавки як складові вулканізуючої системи викликають підвищення долі саме фізичних (лабільних) зв'язків еластомерної композиції в цілому, або утворення окремої фази продуктів

взаємодії ЖВФ з ТВ.

Аналіз динамічних і релаксаційних властивостей гум (табл. 6) показав, що використання ЖВФ супроводжується підвищенням рівня параметрів G' і G'' за відношенням до контрольних композицій, наприклад, у порівнянні з гумою зі стеариновою кислотою це підвищення склало близько 10–15%. Оскільки показник $Tan\Delta$ характеризує частку енергії, що розсіюється зразком, і чим більше його значення, тим більше нагрівається гума при динамічному навантаженні, то його значення свідчить про незначне зменшення теплоутворення при використанні у складі наповненої гуми ЖВФ.

Очевидно, що вищий рівень показника піковий момент крутіння гум з ЖВФ свідчить про вплив біодобавок на процес зшивання з утворенням вулканізаційної сітки зі збільшеним вмістом фізичних зв'язків (порівняно зі стеариновою кислотою), які в процесі релаксаційних випробувань руйнуються, і всі дослідні гуми набувають близького рівня показника момент крутіння через 1 і 20 секунд (табл. 6). Тому за показником зміна моменту крутіння не залежно від типу досліджуваної добавки наповнені гуми характеризувалися фактично однаковою глибиною змін релаксаційних процесів.

Із загального аналізу рівня фізико-механічних характеристик наповнених гум (табл. 7) випливає, що введення ЖВФ дозволяє сформувати властивості гум за нормальних умов випробувань, при 100°C, після теплового старіння (100°C×72 год) на рівні гум з відомим активатором і технологічною добавкою стеариновою кислотою. За динамічною характеристикою втомна

витривалість при багаторазовому розтягуванні гуми з ЖВФ в 1,3 рази переважають гуму зі стеариною кислотою та більше ніж в 2 рази гуму без органічної добавки. Гума з ЖВФ-100 має переваги за усіма фізико-механічними характеристиками у порівнянні з ЖВФ-160.

Слід зазначити, що за показником умовне напруження при подовженні 300% гуми з ЖВФ поступаються іншим досліджуваним композиціям. Розрахований коефіцієнт кореляції (r) між показником умовне напруження при подовженні 300% (табл. 7) і реометричним параметром $S'_{\max} - S'_{\min}$ за температури вулканізації 165°C (табл. 5), рівний 0,97, свідчить про високий рівень лінійної кореляції цих характеристик, і як статистичний параметр підтверджує достовірність отриманих результатів.

Отже, ЖВФ у складі наповнених еластомерних композицій забезпечують високі активність та ступінь вулканізації, не мають пом'якшувальної та диспергувальної дії, гуми за їх наявності характеризуються вищими значеннями параметра ефекта Пейна без підвищення рівня тангенса кута динамічних втрат, порівняно зі стеариною кислотою. Фізико-механічні характеристики вулканізації з ЖВФ за різних умов випробувань знаходяться на рівні гум з стеариною кислотою, але переважають їх в 1,3 рази за втомною витривалістю гум при багаторазовому розтягуванні. Добавка ЖВФ-100 може бути рекомендована для подальших досліджень в наповнених еластомерних композиціях на основі полідієнів промислового типу.

Висновки

Враховуючи тенденції до більш широкого застосування ресурсозберігаючих технологій з використанням поновлюваної рослинної сировини для одержання інгредієнтів еластомерних композицій, зокрема технологічних активних біодоба-

вок, в даній роботі виконано оцінювання можливості використання жирно-, воско- і смолистої фракції вторинної сировини виробництва соняшникової олії як біодобавки у складі сірчаної вулканізувальної системи наповнених і ненаповнених модельних еластомерних композицій на основі бутадієн- α -метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК.

З використанням сучасних інструментальних методів визначено хімічний склад, термостабільність та ряд інших фізико-хімічних характеристик ЖВФ-100 та ЖВФ-160.

У ненаповнених еластомерних композиціях показано, що ЖВФ не діють як якісні активатори сірчаної вулканізації і не утворюють комплекси з високим ефектом зшивання; знижують гетерогенність мікроструктури, високоеластичних властивостей і підвищують гістерезисні втрати.

У наповнених еластомерних композиціях ЖВФ, як складові сірчаної вулканізувальної системи, забезпечують високі активність і ступінь зшивання, низьку ефективну енергію активації процесу зшивання. Використання ЖВФ дозволяє формувати фізико-механічні характеристики наповнених гум за різних умов на рівні зі стеариною кислотою, покращувати в 1,3 рази втомну витривалість. Показана перевага ЖВФ-100 при формуванні загального комплексу властивостей наповнених еластомерних композицій.

Досліджені біодобавки можуть бути рекомендовані для лабораторних випробувань в еластомерних композиціях промислового типу на основі полідієнів, оскільки дозволяють забезпечити екологічні умови виробництва гумових сумішей та виробів з них, а їх одержання із вторинної поновлюваної сировини масложирової промисловості України є актуальним і перспективним не лише з позицій охорони навколишнього середовища, але і з економічної точки зору.

Таблиця 6

Динамічні і релаксаційні властивості (ISO 13145) наповнених еластомерних композицій

Найменування показника	Тип добавки			
	без добавки	стеаринова кислота	ЖВФ-100	ЖВФ-160
Модуль пружності при зсуві G' , кПа	26,89	24,10	27,79	27,87
Модуль витрат при зсуві G'' , кПа	35,24	32,68	36,22	36,28
Тангенс кута механічних втрат, $\tan\Delta$	1,31	1,36	1,30	1,30
Піковий момент крутіння, дН·м	11,26	10,64	11,42	11,37
Момент крутіння через 1 с випробувань, дН·м	3,98	3,98	3,98	3,98
Зміна моменту крутіння через 1 с випробувань, %	64,66	62,58	65,14	65,00
Момент крутіння через 20 с випробувань, дН·м	0,99	0,99	0,99	0,99
Зміна моменту крутіння через 20 с випробувань, %	91,17	90,65	91,29	91,25

Таблиця 7

Фізико-механічні і динамічні показники наповнених гум

Найменування показника	Тип добавки			
	без добавки	стеаринова кислота	ЖВФ-100	ЖВФ-16
Умовне напруження при подовженні 300%, за н.у., МПа	11,5	11,5	10,2	10,3
Умовна міцність при розтягуванні, МПа: за н.у. при 100 ⁰ С після старіння (100 ⁰ С×72 год)	27,8 8,5/0,31* 17,2/0,62*	26,7 10,2/0,38* 19,8/0,74*	27,1 10,3/0,38* 19,9/0,73*	26,5 9,6/0,36* 18,1/0,68
Відносне подовження при розриві, %: за н.у. при 100 ⁰ С після старіння (100 ⁰ С×72 год)	560 280/0,50* 240/0,48*	540 320/0,59* 250/0,46*	590 340/0,57* 280/0,47*	570 330/0,58 270/0,47*
Опір роздиранню, кН/м: за н.у. при 100 ⁰ С після старіння (100 ⁰ С×72 год)	47 33/0,70* 35/0,74*	53 33/0,62* 33/0,62*	58 36/0,62* 38/0,66*	47 36/0,77* 35,0,74*
Твердість за Шором А, ум.од.: за н.у. при 100 ⁰ С після старіння (100 ⁰ С×72 год)	65 63 71	64 62 71	65 63 70	65 63 71
Еластичність за відскоком, %: за н.у. при 100 ⁰ С після старіння (100 ⁰ С×72 год)	39 44 40	40 43 41	41 46 41	39 45 40
Втомна витривалість гуми при багаторазовому розтягуванні при 150% подовження (250 цикл./хв) за н.у., тис. циклів	12,08	18,71	24,71	24,21

Примітка: * – показник коефіцієнта температуро- або теплостійкості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Талавиря М., Полохович В., Берча О.* Експорт соняшникової олії в Україні та світі // Євроінтеграція України та економічна безпека держави. – 2022. – Вип. 1(28). – С.142-149.
2. *Enrique M.-F., Dunford N.T., Salas J.J.* Sunflower: chemistry, production, processing, and utilization. – Elsevier Science, 2015. – 728 p.
3. *Carbon–mineral adsorbents prepared by pyrolysis of waste materials in the presence of tetrachloromethane / Leboda R., Charmas B., Skubiszewska-Zieba J., Chodorowski S., Oleszczuk P., Gun'ko V.M., Pokrovskiy V.A.* // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol.284. – P.39-47.
4. *Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC–MS / Boey P.L., Saleh M.I., Sapawe N., Ganesan Sh., Maniam G.P., Hag Ali D.M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2011. – Vol.91. – P.199-204.
5. *Оцінка* можливості використання вторинної мінеральної сировини виробництва соняшникової олії у складах еластомерних композицій / Овчаров В.І., Юсупова Л.Р., Мурашевич Б.В., Торопін М.В. // Питання хімії та хім. технол. – 2019. – № 2. – С.99-105.
6. *Застосування* продуктів очищення і відпалювання використаного адсорбенту очищення соняшникової олії як наповнювачів еластомерних композицій / Овчаров В.І., Миронюк О.В., Соколова Л.О., Суха І.В. // Питання хімії та хім. технол. – 2020. – № 5. – С.53-62.
7. *Meziti Ch., Boukerroui A.* Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery // Ceram. Int. – 2011. – Vol.37. – P.1953-1957.
8. *Омельченко Ю.Е., Демидов И.Н.* Качественные показатели воскоподобных веществ // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2016. – № 42(1214). – С.193-198.
9. *Beshara A., Cheeseman C.R.* Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics // Waste Manage. – 2014. – Vol.34. – P.1770-1774.

10. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация* / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Тютин, В.А. и др. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.

11. *The complete book on rubber processing and compounding technology* / NIIR Board of Consultants and Engineers. NIIR Project Consultancy Services. – 2010. – 712 p.

12. *Большой справочник резинщика. Ч 2. Резины и резинотехнические изделия* / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – М.: Издат. центр «Техинформ» МАИ, 2012. – 536 с.

13. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules* / Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G. – Academic Press, 1991. – 503 p.

14. *Advanced electrochromic Ni(OH)₂/PVA films formed by electrochemical template synthesis* / Kotok V.A., Kovalenko V.L., Kovalenko P.V., Solovov V.A., Deabate S., Mehdi A., Bantignies J.-L., Henn F. // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* – 2017. – Vol.12. – No. 13. – P.3962-3977.

15. *Кузьминский А.С., Кавун С.М., Куртичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.* – М.: Химия, 1976. – 369 с.

Надійшла до редакції 14.09.2022

ОЦІНЮВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ РЕГЕНЕРОВАНИХ ВІДХОДІВ МАСЛОЖИРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У СКЛАДІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Л.О. Соколова, І.В. Суха, О.А. Панфілова, В.І. Овчаров, В.О. Тищенко

Запропоновано шлях використання регенованих відходів масложирової промисловості у складі еластомерних композицій на основі полідієнів. З використанням сучасних інструментальних методів визначено хімічний склад та фізико-хімічні характеристики продуктів жиро-, восковмісної фракції (ЖВФ) вторинної сировини виробництва соняшникової олії. Досліджено комплекс технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних та інших властивостей наповнених і ненаповнених модельних еластомерних композицій на основі бутадієн- α -метилстирольного каучуку за наявності 1,5 мас.ч. ЖВФ. Показана доцільність використання досліджуваних біодобавок в наповнених еластомерних композиціях з одержанням високого рівня їх властивостей і розширення асортименту екологічно безпечних інгредієнтів з поновлюваної рослинної сировини.

Ключові слова: регеновані відходи масложирової промисловості, біодобавка, еластомерна композиція, бутадієн- α -метилстирольний каучук, вулканізаційна активність.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING REGENERATING OIL AND FAT INDUSTRY WASTE IN ELASTOMERIC COMPOUND

L.O. Sokolova^{a,}, I.V. Sukha^a, O.A. Panfilova^a, V.I. Ovcharov^a, V.O. Tyshchenko^b*

^a *Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

^b *Zaporizhzhia National University, Zaporizhzhia, Ukraine*

*e-mail: sokolovalina18@gmail.com

The paper reports the way of regenerating the oil and fat industry waste by using in elastomeric composition based on polydiene. Chemical composition, physical and mechanical properties of oil- and wax-containing fraction as a secondary raw material of sunflower oil production were determined using modern instrumental methods. The complex of technological, vulcanization, physical, mechanical, and other properties of filled and non-filled model elastomeric composition based on butadiene- α -methylstyrene rubber with 1.5 phr of oil- and wax-containing fraction was studied. The feasibility of using the studied bio-additives in filled elastomeric compositions with provides a high level of their properties and widens the range of ecologically safe ingredients from renewable plant raw material.

Keywords: regenerating oil and fat industry waste; bio-additive; elastomeric composition; butadiene- α -methylstyrene rubber; vulcanization activity.

REFERENCES

1. Talavyria M, Poliukhovych V, Bercha O. Eksport soniashnykovoi olii v Ukraini ta sviti. *Zbirnyk Naukovykh Prats «Evrointegratsiya Ukrainy ta ekonomichna bezpeka derzhavy»*. 2022; 1(28): 142-149. (in Ukrainian). doi: 10.24144/2078-1431.2022.1(28).142-149.
2. Enrique MF, Dunford NT, Salas JJ. *Sunflower: chemistry, production, processing, and utilization*. Elsevier Science; 2015. 728 p.
3. Leboda R, Charmas B, Skubiszewska-Zieba J, Chodorowski S, Oleszczuk P, Gun'ko VM, et al. Carbon-mineral adsorbents prepared by pyrolysis of waste materials in the presence of tetrachloromethane. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 284: 39-47. doi: 10.1016/j.jcis.2004.09.052.
4. Boey PL, Saleh MI, Sapawe N, Ganesan S, Maniam GP, Hag Ali DM. Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC-MS. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2011; 91: 199-204. doi: 10.1016/j.jaap.2011.02.010.
5. Ovcharov VI, Yusupova LR, Murashevych BV, Toropin MV. Otsinka mozhlyvosti vykorystannia vtorynnoi mineralnoi syrovyny vyrobnytstva soniashnykovoi olii u skladakh elastomernykh kompozitsii [Assessment of using secondary raw materials from sunflower oil production as a compound of elastomeric compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (2): 99-105. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-99-105.
6. Ovcharov VI, Myronyuk AV, Sokolova LA, Sukha IV. Zastosuvanniya produktiv ochyshchenniia i vidpaliuvanniia vykorystanogo adsorbentu ochyshchenniia soniashnykovoi oliyi yak napovniuvachiv elastomernykh kompozitsii [The use of the products of the refinement and annealing of spent adsorbent of sunflower oil cleaning as fillers for elastomeric compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2020; (5): 53-62.

(in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62.

7. Meziti C, Boukerroui A. Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery. *Ceram Int*. 2011; 37: 1953-1957. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.02.016.

8. Omelchenko YuE, Demidov IN. Kachestvennye pokazateli voskopodobnykh veshchestv [Qualitative indicators of wax-like substances]. *Visnyk NTU «KhPl»*. 2016; 42(1214): 193-198. (in Russian). doi: 10.20998/2413-4295.2016.42.31.

9. Beshara A, Cheeseman CR. Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics. *Waste Manage*. 2014; 34: 1770-1774. doi: 10.1016/j.wasman.2014.04.021.

10. Ovcharov VI, Burmistr MV, Tyutin VA, Verbas VV, Smirnov AG, Naumenko AP. *Svoistva rezinovykh smesei i rezin: otsenka, regulirovanie, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, and stabilization]. Moscow: Izd dom SANT-TM; 2001. 400 p. (in Russian).

11. *The complete book on rubber processing and compounding technology*. NIIR Board of Consultants and Engineers. NIIR Project Consultancy Services; 2010. 712 p.

12. Reznichenko SV, Morozova YuL. *Bolshoi spravochnik rezinschika. Ch 2. Reziny i rezinotekhnicheskie izdeliya* [Comprehensive reference book of rubbers. Part 2. Rubbers and industrial rubber articles]. Moscow: Izd Tsentr «Tekhinform» MAI; 2012. 536 p. (in Russian).

13. Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, Grasselli JG. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press; 1991. 503 p.

14. Kotok VA, Kovalenko VL, Kovalenko PV, Solovov VA, Deabate S, Mehdi A, et al. Advanced electrochromic Ni(OH)₂/PVA films formed by electrochemical template synthesis. *ARPJ Eng Appl Sci*. 2017; 12(13): 3962-3977.

15. Kuzminskiy AS, Kavun SM, Kirpichev VP. *Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya, pererabotki i primeneniya elastomerov* [Physicochemical basics of production, processing and application of elastomers]. Moscow: Khimiya; 1976. 369 p. (in Russian).