Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт
зі спеціальності «Хімічна технологія та інженерія»
спеціалізація «Хімічні технології переробки
полімерних та композиційних матеріалів» (Г)

Студентська наукова робота
на тему:
«Продукти термообробки рослинної сировини в якості наповнювачів еластомерних композицій»

Шифр: АП2018

2019

ЗМІСТ

ВСТУП 3

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 6

1.1 Вплив наповнювачів на формування властивостей еластомерних композицій 6

1.2 Мінеральні наповнювачі та їх використання у складах гум 9

1.3 Постановка мети та задач дослідження 11

2 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА 13

2.1 Об’єкти та методи дослідження 13

2.2 Використання продуктів термообробки рослинної сировини в якості наповнювачів модельних еластомерних композицій 18

2.3 Діоксид кремнію з відновлюваної рослинної сировини як наповнювач гум для виробництва шин 27

ВИСНОВКИ

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

ВСТУП

Актуальність. Наповнювачі є другим за важливістю після каучуку інгредієнтом гумових сумішей, який визначає рівень вихідних характеристик гум. На сьогодні головним наповнювачем шинних гум може бути, як технічний вуглець, так і мінеральні наповнювачі.

В останні роки найбільш перспективним з точки зору екологічних проблем та з погляду на постійно зростаючі ціни і дефіцит нафтової сировини та використання канцерогенного технічного вуглецю, є випуск «зелених шин», за рахунок суттєвого розширення областей застосування кремнеземних наповнювачів [1].

Існуючий стан в області виробництва та споживання природних та синтитичних мінеральних наповнювачів продовжує залишатися незадовільним. Тому ведуться активні дослідження з розширення їх асортименту, покращення якості мінеральних наповнювачів та вдосконалення технології їх отримання [2].

Виходячи зі світових пріоритетів актуальними є нові технології отримання каучуків і інгредієнтів гумових сумішей з використанням поновлюваної сировини рослинного походження. Зокрема, для України перспективною сировиною для отримання високодисперсного кремній-вуглецевого наповнювача або аморфного діоксиду кремнію (кремнезему) для гум є багатотонажні відходи виробництва рису – рисове лушпиння, яке в своєму складі містить 16-24 мас. % кремнезему і 35-36% вуглецю [3-4].

Мета та задачі досліджень.

Метою даної роботи є порівняльна оцінка ефективності та експериментальна перевірка можливості використання продуктів, отриманих при різних умовах термообробки подрібненого рисового лушпиння, в якості наповнювачів еластомерних композицій на основі карболанцюгових дієнових каучуків.

Для досягнення заданої мети слід було вирішити наступні задачі:

- визначити основні фізико-хімічні характеристики нових продуктів, отриманих термообробкою рисового лушпиння;
- дослідити властивості модельних еластомерних композицій за наявності нових продуктів термічної обробки рисового лушпиння;
- розробити еластомерні композиції для виробництва шин з використанням діоксиду кремнію отриманого в результаті термічної обробки рисового лушпиння.

Об'єкт дослідження – процес формування технологічних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій з застосуванням дослідних продуктів термічної обробки рисового лушпиння.

Предмет дослідження – кремній-вуглецеві продукти, діоксид кремнію, отримані термічною обробкою рисового лушпиння за різних умов, як наповнювачі гумових сумішей та гум на основі каучуків загального призначення.

Методи досліджень - фізико-хімічні методи дослідження наповнювачів, різні стандартні методи та відомі методики для встановлення впливу наповнювачів на формування технологічних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій.

Наукова новизна. Вперше здійснено оцінювання фізико-хімічних характеристик на ряду нових кремній-вуглецевих продуктів, діоксиду кремнію, отриманих з термообробленого за різними технологічними кремнеземами рисового лушпиння.

Вперше показано, що гумові суміші на основі синтетичного каучуку марки СКС-30АРК за наявності 20 мас.ч. продуктів високотемпературного оброблення рисового лушпиння володіють більш високою технологічністю, якісним поєднанням кінетичних параметрів сірчаної вулканізації без її уповільнення. За рівнем впливу на формування фізико-механічних властивостей гум дослідні продукти слід віднести до напівпосилюючих наповнювачів.

Практичне значення отриманих результатів полягає в позитивних результатах використання дослідного діоксиду кремнію продукту SiO_2-РЛ-172 як мінерального наповнювача напівпосилюючої дії для виготовлення шинних гум протекторного типу.

Дослідні екологічно безпечні продукти термообробки рисового лушпиння слід розглядати в якості перспективних мінеральних або гібридних наповнювачів гум на основі каучуків загального призначення, з метою імпортозаміщення.

Апробація результатів роботи здійснена на VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2017 р.); Technomer 2017. 25 Fachtagnug uber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren (Chemnitz, Deutschland, 2017); Deutsche Kautschuk-Tagung. DTK 2018 (Nurberg, , Deutschland, 2018); Міжнародній науково-технічній інженерній-конференції «Технології та перспективи розвитку науки і освіти в умовах глобалізації» (Переяслав-Хмельницький, 2018).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 6 робіт, у тому числі: 2 статті, з яких 1 – у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз; 4 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Наукова робота складається з анотації, ступу, 2 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Обсяг роботи 34 сторінок друкованого тексту, 8 таблиць, 2 рисунки, список використаних джерел 28 найменувань і 6 додатків.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вплив наповнювачів на формування властивостей еластомерних композицій

Наповнювачі вводять в гумову суміш для покращення технологічних властивостей, підвищення фізико-механічних показників гум, надання гумам їх певних специфічних властивостей і зменшенням вартості продукції.

Наповнювачі можуть впливати на найрізноманітніші властивості гум: міцність, твердість, теплопровідність, теплостійкість, стійкість до дії агресивних середовищ, діелектричні властивості та ін. За походженням наповнювачі діляться на органічні і неорганічні (мінеральні), по структурі - на порошкоподібні, волокнисті і листові наповнювачі полімерних матеріалів. Наповнювачі поєднуються з гумами різними способами: змішуванням на вальцях або в гумозмішувачах, просоченням розчинами або розплавами полімерів та ін. [5, 6].

Механізм взаємодії з наповнювачем визначається хімічною природою цих матеріалів і характером поверхні наповнювача. Найбільший ефект досягається при виникненні між наповнювачем і полімером хімічних зв'язків або значних адгезійних сил. Активні наповнювачі підвищуть міцність гум з некристалізованими каучуками і покращують ряд інших властивостей (опір роздиру, зносу, умовне напруження при заданому подовженні та ін.).

Неактивні наповнювачі, або розріджувачі, як правило використовують для зниження вартості гумових сумішей, при цьому поліпшується технологічність гумових сумішей, а гуми здобувають ряд спецефічних властивостей (тепло-, світлостійкість та ін.). Вміст наповнювача в полімерному матеріалі, як правило, не перевищує 50 %, а в окремих випадках він складає до 90 % [7].

Наповнювачі, що застосовуються для виробництва еластомерних матеріалів, забезпечують необхідний комплекс пластоеластичних властивостей гумових сумішей і технічних властивостей гум. Найбільше практичне

застосування в гумовій промисловості отримали тонкодисперсні порошкоподібні наповнювачі органічного (технічний вуглець, синтетичні смоли і пластики) та неорганічного (крейда, каолін, оксиди металів, діатоміт, колоїдна кремнекислота та ін.) походження [8, с. 4].

Технічний вуглець, який є основним підсилюючим наповнювачем гумових сумішей, при введенні і збішує міцність гум, опір стиранню і роздіру гум. Особливо велика роль технічного вуглецю і іших підсилювачів для вулканізатов на основі синтетичних каучуків, що не кристалізуються, які без подібної модифікації механічних властивостей не мали би змоги отримати такого широкого застосування.

Технічний вуглець - представвляє собою тонкодесперсну порошкоподібну речовину, що складається з вуглецю, отримана спалюванням або термічним розкладанням газоподібних або ріких вуглеводнів. Випускається велика кількість різних марок технічного вуглецю, що розрізняються способом виробництва, типом використовуваної сировини, физико-хімічними характеристиками і елементним складом, а також розміром часток, який характеризується питомою поверхнею — загальною поверхнею всіх часток, шо знаходяться в одиниці маси [6, с 25-29].

Поверхня частинок шорстка, за рахунок наповзаючих один на одного шарів. Техвуглець має високорозвинену поверхню (5-150 м²/г), зі значною активністю. На поверхні — кінцеві групи (-COOH,-CHO,-OH,-C(O)-O-,-C(O)-), а також сорбовані залишки вуглеводнів. Їх кількість безпосередньо залежить від способу отримання та подальшої обробки вуглецевих частинок. Для отримання пігментів часто частинки техвуглецю піддають окислювальній обробці кислотами. Густина частинок технічного вуглецю – 1,76–1,9 г/см³. Насипна густина структур ТВ становить 30 – 70 кг/м³. Для зручності транспортування і використання технічний вуглець гранулюють до густини 300 – 600 кг / м ³ [9].

Основними характеристиками технічного вуглецю є дисперсність, структурність, щільність. Оскільки частки технічного вуглецю розрізняються за розміром, то зазвичай розраховують середньарифметичний діаметр часток.

Розрізняють первинну структуру, утворену агрегатами частинок на стадії отримання наповнювача, і вторинну, яка визначається ступенем розвиненості первинних агрегатів в результаті їх подальшої взаємодії.

Структурність наповнювача має істотний вплив на технологічні властивості гумових сумішей. Залежно від характеру первинної структури (ступеня агрегування частинок) розрізняють високо структурні і низько структурні марки наповнювачів.

При введенні наповнювача в еластомер між ними виникають адсорбційні, а іноді і хімічні взаємодії на межі розділу фаз [10]. Ця взаємодія зростає зі збільшенням поверхні контакту еластомер – наповнювач, тобто із збільшенням дисперсності останнього. При цьому деякі високодисперсні наповнювачі здатні міцно адсорбувати на своїй поверхні макромолекули каучуку, які утворюють на ній шар «зв'язаного каучука». У зв'язаному каучуку рухливість макромолекул обмежена, що істотно впливає на властивості матеріалу.

У разі введення низькодисперсних наповнювачів інтенсивність міжфазної взаємодії значно менша, і зв'язаний каучук на поверхні частинок наповнювача не утворюється. Високодисперсні наповнювачі в більшості випадків є активними, а низько дисперсні – неактивними наповнювачами гумових сумішей.

Первинні агрегати, стикаючись, утворюють менш міцні вторинні структури. Міцність вторинної структури коливається залежно від міцності зв'язків - від слабких вандерваальсових до порівняно міцних водневих [11]. Густина є дуже важливою властивістю наповнювачів, тому що вона великою мірою визначає економічний ефект від їх використання.

Фізико-механічні властивості при введенні технічного вуглецю в гумовій суміші проходять через максимум - оптимум наповнення гум.

При введенні технічного вуглецю в гумові суміші збільшується стійкість при багаторазових деформаціях вулканізатів. Стійкість до руйнування при багаторазових деформаціях залежить від багатьох факторів, головним чимом від режиму випробування, вмісту, дисперсності і структурності технічного вуглецю [12, с. 192].

Таким чином ефективний спосіб формування необхідного комплексу властивостей еластомерних матеріалів – наповнення їх високодисперсними неорганічними або органічними речовинами з метою покращення обробки гумових сумішей, механічних і деяких специфічних властивостей гум.

1.2 Мінеральні наповнювачі та їх використання у складах гум

В останні роки найбільш перспективним з точки зору екологічних проблем та з погляду на постійно зростаючі ціни і дефіцит нафтової сировини та використання технічного вуглецю, є випуск «зелених шин», за рахунок суттєвого розширення областей і використання у гумових сумішах мінеральних наповнювачів [1].

В данний час склався досить стійкий асортимент мінеральних наповнювачів для гум, однак пошук нових типів наповнювачів, у тому числі природніх, триває. Про це свідчать дослідження в області нанодисперсних наповнювачів, різних типів кремнекислотних наповнювачів та їх модифікацій, шунгіта, волокнистих наповнювачів [13-18].

У зв'язку зі змінами вимог по екологічності і матеріаломісткості перспективним є застосування таких наповнювачів, які задовольняє новим вимогам. Тому, одним з найважливіших напрямків розвитку рецептуро будівництва в гумової промисловості є розширення застосування природних мінеральних наповнювачів, що дозволяє успішно вирішувати питання, пов'язані зі створенням «зелених» виробів, поліпшення економічних параметрів виробничих процесів (зниження споживання дорогої сировини, одержуваного з невідновлюваних джерел; поліпшення екологічних параметрів виробництва; зменшення енерговитрат і т.д.).

Увага приділяється проблемі створення екологічно безпечної «зеленої» шини. Концепція «зеленої» шини на стадії виробництва передбачає поліпшення санітарно-гігієнічних умов праці, а на стадії експлуатації, головним чином, зниження втрат на кочення шин з метою зменшення витрати палива і шкідливих викидів в атмосферу [13, 19].

Кремнекислотні наповнювачі (білі сажі) являють собою осаджені гідратовані кремнекислоти загальної формули SiO_2*nH_2O. Біла сажа – є аморфним білим порошком, який складається з пористих часток сферичної форми, густина 1850- 2150 кг/м^3 [12, с.25-26].

Отримують методом осадження кислотами із силікату лужного металу (зазвичай рідкого скла). За типом використовування для осадження кислоти розрізняють вуглекислотний та сірчанокислий методи.

Вуглекислотний метод осадження використовується у нашій країні та на ряді американських підприємств, сірчанокислотний – розповсюджений головним чином у провідних європейських виробників і на заводах, побудованих нині в ряді розвиваючих країн [20, с.357].

Підсилюючу безводну кремнекислоту отримують пірогенетичним способом розкладення тетрахлориду кремнію у середовищі перегрітої пари при температурі понад 1000 ^{0}С. Цей продукт продається під марками Аеросил (Німеччина), Карбоксил (США) та ін.

Поверхня частинок кремнекислоти сильно насичена полярними силанольними (SiOH) та силоксановими (SiOSi) групами. Полярна поверхня кремнекислоти має меншу спорідненість з неполярним каучуком, у результаті чого взаємодія між частинками більша ніж, з вуглецевими молекулами каучуку. Для покращення взаємодії кремнекислот з каучуком загального призначення використовують спеціальні модифікатори [21].

Проблема підвищення екологічної безпеки, зниження теплоутворень та втрат на кочення, покращення тягових та зчіпних характеристик автомобільних шин у наш час вирішується за рахунок використання у гумах бігової частини

протектору високих концентрацій кремнекислотних наповнювачів у поєднання з біфункціональними силанами.

Білу сажу вводять разом з вуглецевою в протекторні гуми шин, що працюють у важких умовах. Введення невеликих кількостей білої сажі зменшує загальну зносостійкість протектора, збільшує опір елементів його малюнка сколюванню. Білі сажі рекомендуються також як добавки в каркасні гуми для підвищення міцності зв'язку цих гум з кордом.

Основними недоліками білої сажі, що обмежують її застосування в гумової промисловості, є більша, ніж у вуглецевої сажі, щільність, гірша змочуваність з каучуками, уповільнення процесу сірчаної вулканізації при її введенні.

Високодисперсний оксид кремнію (марок БС–100, БС–120) широко використовується в гумових сумішах, наповнених технічним вуглецем, як добавка (5–20 мас.ч.), що поліпшує адгезію гуми до синтетичних волокон, тканин на їх основі і металам, поліпшує технічні властивості шинних гум [6].

В останні роки спостерігається тенденція до використання високих (40 - 50 мас.ч.) концентрацій кремнекислотних наповнювачів в обкладальних гумах брекеру та каркасу вантажних ЦМК шин, які виступаються рядом закордонних фірм.

Таким чином, на підставі аналізу науково-технічної інформації слідує, що наповнювачі суттєво впливають на формування комплексу технологічних та фізико-механічних властивостей гумових сумішей та гум. Поряд з широким використанням в якості наповнювачів еластомерних композицій технічного вуглецю різних марок і активності все ширше використання знаходять гібридні і мінеральні наповнювачі, які є невід’ємною складовою при виготовленні «зелених» гумових виробів.

1.3 Постановка мети та задач дослідження

Актуальним завданням сучасної промисловості є залучення в переробку відновлюваної рослинної сировини, в тому числі величезних відходів

сільськогосподарських культур однорічних рослин. Основною перевагою такої сировини є його щорічна відновлюваність, не висока вартість і практично постійний склад для одного виду рослин. Так, перспективною сировиною для отримання аморфного діоксиду кремнію (кремнезему) є багототонажні відходи виробництва рису [22-23].

Ідеологія створення "зелених" гумових виробів, поширення в промислово розвинутих країнах, надають перевагу, зокрема, удосконаленню технології гумової промисловості в напрямках зміни структури сировини і матеріалів, їх екологічності шляхом зниження частки використання невідновлюванної сировини (включаючи інгредієнти нафтового походження, наприклад канцерогенний техвуглець), збільшення частки використання матеріалів з відновлюваної сировини рослинного походження. Перспективним стає органосиланова технологія, що передбачає в складах еластомерних композицій для гумових виробів часткову або повну заміну наповнювача техвуглецю на діоксид кремнію [19, 24].

Проведені раніше [3, 25] в ДВНЗ дослідження лише окремих тонкодисперсних кремній-, вуглецевих матеріалів і діоксиду кремнію з вторинної сировини від багатотонажного процесу переробки рису - рисового лушпиння показало перспективність їх застосування в якості наповнювачів з позитивним впливом на формування технологічних і фізико -механічних властивостей гумових сумішей і гуми.

Метою даної роботи є порівняльна оцінка ефективності та експериментальної перевірки можливості використання продуктів, отриманих при різних умовах термообробки подрібненого рисового лушпиння в якості наповнювачів еластомерних композицій на основі карболанцюгових дієнових каучуків.

Задачами дослідження стали:

- визначити основні фізико-хімічні характеристики нових продуктів, отриманих термообробкою рисового лушпиння;

- дослідити властивості модельних еластомерних композицій за наявності нових продуктів термічної обробки рисового лушпиння;
- розробити еластомерні композиції для виробництва шин з використанням діоксиду кремнію отриманого в результаті термічної обробки рисового лушпиння.

2 ДОСЛІДНИЦЬКА РОБОТА

2.1 Об’єкти та методи дослідження

Об’єктом дослідження виступає процес формування технологічних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій за наявності нових продуктів, отриманих з поновлюванної сировини рослинного походження – рисового лушпиння (РЛ).

Предметом дослідження являються продукти, отримані термічною обробкою рисового лушпиння за різних умов, як наповнювачі гумових сумішей та гум модельного та промислового типів на основі каучуків загального призначення.

По-перше, це гібридні продукти термохімічних перетворень рисового лушпиння в інтервалі температур 500-830°C протягом 2-6 годин представляли собою високодисперсні порошки чорного (продукти SiO_2 + С-2, SiO_2 + С-3), чорно-сірого (продукт SiO_2 + С-4) або білого (продукти SiO_2-1) квітів з вмістом SiO_2 від 49,4 до 96,2 мас.%; масовою часткою вологи від 0,04 до 2,85 мас.%; pH водної суспензії від 7,1 до 10,5; насипною щільністю від 246,0 до 483,2 г / дм^3; залишком на ситі 014 від 0 до 30 мас.%; зольністю від 55,19 до 99,52 мас.% (табл. 2.1). Щодо відомого аморфного діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR (Degussa, Німеччина) досліджуваний нами продукт SiO_2-1 з рисового лушпиння характеризувався більш високим вмістом діоксиду кремнію, фактично відсутністю вологи і в 1,3 рази більшою насипною щільністю(табл. 2.1). Насипна щільність досвідчених продуктів SiO_2+С-2, SiO_2 + С-3 знаходиться на рівні даного показника напівпосилюючого печного техвуглецю [26, с. 533-536];

продукту SiO_2 + С-4 - менше показника промислового діоксиду кремнію (табл. 2.1). Значний залишок після просівання через сито з сіткою 014 досвідчених продуктів карбонізованого подрібненої рисового лушпиння, ймовірно, обумовлений наявністю агломератів. Рівень показника вмісту золи після прожарювання дослідних зразків можна пояснити наявністю в них органічних і неорганічних складових.

Про це свідчать і результати диференційно-термічного аналізу на дериватографе Q 1500 фірми МОМ (рис.2.1).

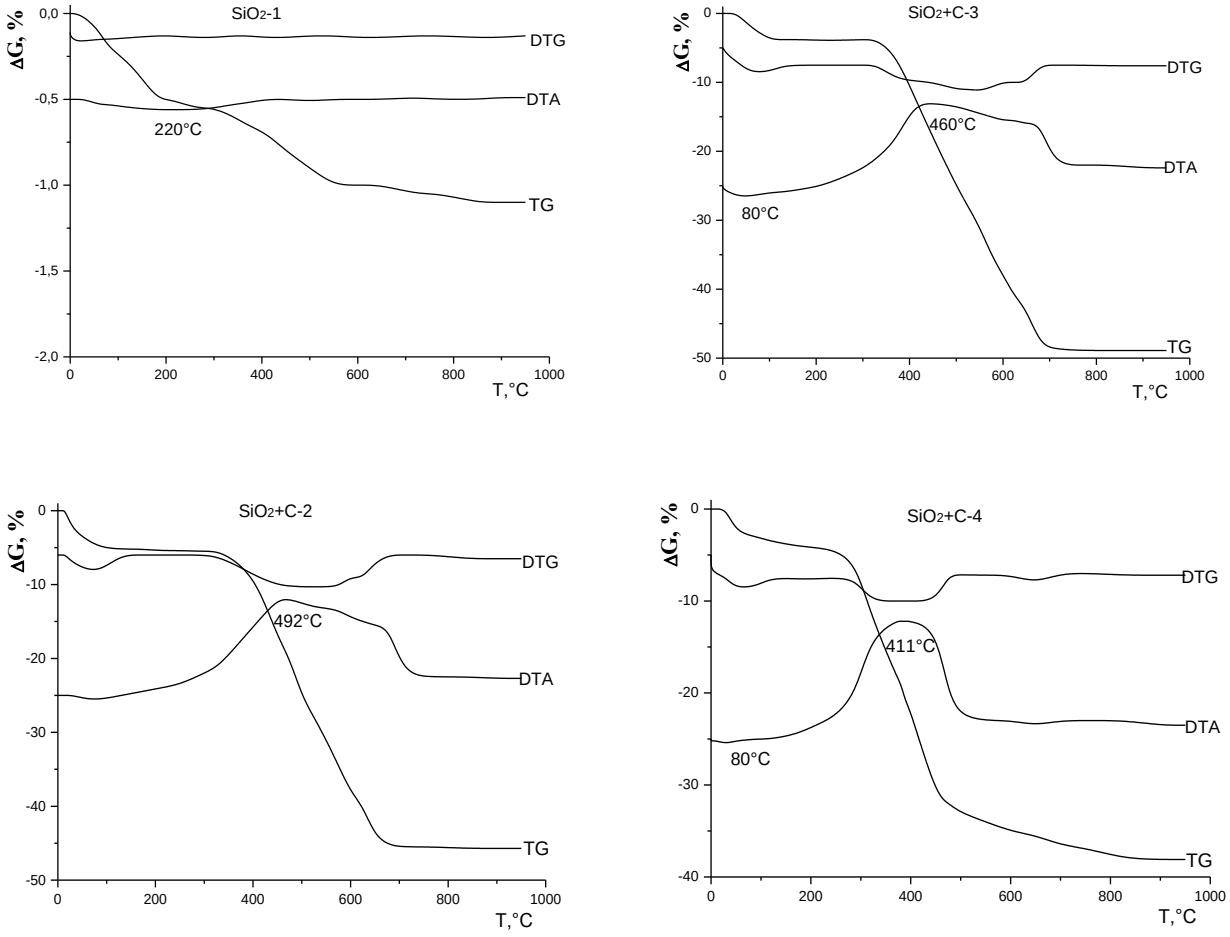

Рисунок 2.1 – Дериватограми дослідних зразків термічно обробленого рисового лушпиння

При температурах вище 400°С в результаті екзотермічних процесів вигоряння карбоновмісних речовин з термічно обробленого рисового лушпиння спостерігається значна втрата маси: SiO_2+С-2 - 45,7%; SiO_2+С-3 - 51,1%; SiO_2+С-4 - 38,1%. Втрата маси продуктом SiO_2-1 в вивченому діапазоні

температур склала лише 1,1% і може бути віднесена до видалення молекулярної води з діоксиду кремнію. В цілому ж встановлено, що дослідні композиційні продукти на основі подрібненої рослинної сировини є термостабільними при температурах технологічних процесів гумового виробництва.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні характеристики продуктів термічної обробки рисового лушпиння

Показники	Дослідні продукти				Промисловий діоксид кремнія Ultrasil VN 2 GR
	SiO_2-1	SiO_2+C-2	SiO_2+C-3	SiO_2+C-4	
	Умови отримання, $\frac{T,^\circ C}{\tau,h}$				
	$\frac{830}{6}$	$\frac{830}{3}$	$\frac{750}{2}$	$\frac{500}{6}$	
Вміст SiO_2, мас.%	96,2	53,1	49,4	56,9	91,0
Масова частка вологи, мас.%	0,04	1,64	1,78	2,85	4,20
pH водяної суспензії	7,1	9,8	9,6	10,5	6,8
Залишок на ситі 014, мас.%	0	24,7	30,2	26,2	0
Насипна щільність, г/дм^3	355,4	483,2	456,6	246,0	275,4
Вміст золи, мас.%	99,52	55,19	55,69	62,31	5-7*

Примітка: * приведено значення показника втрати при прокалюванні (мас.%) для даного типу діоксиду кремнія відповідно [26, 28]

На фотографіях, отриманих із застосуванням мікроскопа Levenhok (камера DCM-50) видно, що частинки дрібнодисперсного продукту SiO_2-1 розміром від 20 до 100 мкм менш схильні до агломерації, ніж продукти типу SiO_2+C. Композиційні продукти SiO_2+C-2, SiO_2+C-3, SiO_2+C-4 мають аморфно-кристалічну структуру і являють собою порошки з частинками чорного і білого кольору. Термічна обробка РЛ при 500°C протягом 6 год. (продукт SiO_2+C-4)

дозволяє отримати порошкоподібний матеріал з геометричними формами незруйнованих пористих фрагментів вихідного рослинної сировини.

ІЧ-спектральний аналіз продуктів карбонізації рисового лушпиння показав [27], що смуги SiO_2 і карбоновмісних сполук в спектрах є домінуючими. При термообробці РЛ при температурі вище 700^oC смуги поглинання карбоновмісних сполук зникають.

Дослідження діоксиду кремнію SiO_2-1, композиційних вуглець- і кремнієвмісних продуктів SiO_2+C-2, SiO_2+C-3, SiO_2+C-4 з рослинної сировини в якості наповнювачів проведені в модельних еластомерних композиціях на основі нестереорегулярний бутадієнстирольного каучуку марки СКС-30 АРК (ТУ 38.40355-99) складу (мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку): каучук - 100,0; сірка мелена - 1,7; N-третбутил (2-бензтіазоліл) сульфенамід - 1,0; оксид цинку - 3,0; стеаринова кислота - 1,0; наповнювач - 20,0.

Вивчення впливу продуктів термообробки рисового лушпиння на властивості гумових сумішей і гум проведено в порівнянні з равномасовим вмістом відомих наповнювачів - посилюючим аморфним діоксидом кремнію марки Ultrasil VN 2 GR; напівпосилюючим мінеральним наповнювачем каоліном; пічним напівпосилюючим техвуглецем марки N 550. У контрольній еластомерній композиції наповнювач був відсутній. Виготовлення гумових сумішей здійснено на лабораторних вальцях з розрахунку на 400 г каучукової основи за загальноприйнятими режимам. Визначення властивостей гумових сумішей і гум в оптимумі вулканізації (при 155^oC) виконано за діючими стандартами [26, с. 542-567] і методикам, наведеним у роботах [3, 25].

По-друге, це ряд силіцій (VI) оксидів – продукти термохімічних перетворень цільного рисового лушпиння (РЛ) в інтервалі температур 650-800^0C по двостадійній (продукти SiO_2 • РЛ-171, SiO_2 • РЛ-172, SiO_2 • РЛ-173) або одностадійній (продукти SiO_2 • РЛ-174, SiO_2•РЛ -175) технології з помолом в ударно-відбивному млині представляли собою високодисперсні порошки від сірого до білого кольору з характеристиками, наведеними в табл. 2.2. Показник залишку після просівання через сито з сіткою 0,14 мм всіх дослідних продуктів

SiO_2 • РЛ і промислового діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR («EGESIL KIMYA SANAYI YE TICARET AS», Туреччина) склав 0. Дослідні продукти за показником масового вмісту SiO_2 не поступалися Ultrasil VN 2 GR, на порядок перевершували промисловий діоксид кремнію за зниженим вологопоглинання, мали більш високий (більше лужний) за значенням показник pH водної витяжки. Продукти SiO_2 • РЛ-171÷173 із дворазовою термообробкою (випалюванням) РЛ і помолом продуктів термолізу характеризувалися більшою (від 6 до 34%) абсорбцією з дибутилфталат (ДБФ) щодо продуктів SiO_2 • РЛ-174÷175 з одноразовою термообробкою і помолом. Однак всі дослідні продукти SiO_2 • РЛ в 4 рази і більше поступалися синтетичному аморфному діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR за значенням параметра абсорбції ДБФ (метод D 2414), тобто мали значно меншу структурность, питомою поверхнею агрегатів і обсягом порожнин в розгалуженій структурі агрегатів [10, с. 537-542] (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Физико-химичні характеристики продуктів термічної обрабки рисового лушпиння

Показники	Дослідні продукти					
	SiO_2·РЛ-171	SiO_2·РЛ-172	SiO_2·РЛ-173	SiO_2·РЛ-174	SiO_2·РЛ-175	Промисловий діоксид кремния Ultrasil VN 2 GR
	Технологія отримання, ^{0}C					
	двостадійна			одностадийна		
	800	780	730	800	650	
Масова доля діоксиду кремнію, %	92,9	91,1	90,9	92,6	91,8	90,9
Масова доля вологи, %	0,47	0,35	0,39	0,32	0,33	4,30
pH водяної витяжки	10,1	10,1	9,5	9,8	10,5	6,7
Абсорбція по ДБФ, мл /100 г	50	52	59	47	44	207
Втрата маси за даними ДТА, мас.%	1,0	1,0	2,1	1,5	2,5	11,2

Втрата маси за результатами диференційно-термічного аналізу (табл. 2.2) на дериватографі Q 1500 фірми МОМ в температурному діапазоні 23 - 1000^{0}С дослідних зразків SiO_2 • РЛ, отриманих за двохстадийної технології термообробки РЛ при 780 або 800^{0}С, був мінімальним (1,0 мас .%), при температурі термообробки РЛ рівній 650^{0}С - максимальним (2,5 мас.%). Що свідчить про термічну стабільность всіх дослідних зразків SiO_2 • РЛ при температурах технологічних процесів гумового виробництва.

Порівняльна оцінка дослідних диоксидів кремнію з відновлюваної рослинної сировини як наповнювачів проведені в модельних еластомерних композиціях на основі нестереорегулярний бутадієнстирольного каучуку марки СКС-30 АРК при вмісті наповнювачів 20 мас.ч. на 100 мас. ч. каучуку.

Також в роботі була здійснена розробка еластомерних композицій для виробництва шин з використанням діоксиду кремнію SiO_2 • РЛ-172, отриманого двостадійною термообробкою рисового лушпиння при 780°С (табл.2.2). Ефективність застосування діслідного продукту SiO_2 • РЛ-172 оцінювали відносно промислових мінеральних наповнювачів Ultrasil VN 2 GR і Тауриту ТС-Д. Дослідження велись з використанням типової маточної гумової суміші для виготовлення протекторів шин на основі комбінації синтетичних каучуків СКД та СКМС-30 АРКМ-15, виготовленої в лабораторному гумозмішувачі за загальноприйнятими режимами. На лабораторних вальцях в подальшому вводились мінеральні складові в дозуванні 5 або 10 мас. ч. на 100 мас.ч. каучуку. В оптимумі вулканізації при температурі 155°С в пресах з паровим обігрівом здійснювалася вулканізація зразків гум для фізико-механічних випробувань та визначення інших характеристик.

2.2 Використання продуктів термообробки рослинної сировини в якості наповнювачів модельних еластомерних композицій

За результатами визначення технологічних властивостей гумових сумішей (табл.2.3) встановлено, що введення 20 мас.ч. дрібнодисперсних порошків термообробки рисового лушпиння - карбонизовані РЛ і діоксиду

кремнію, на відміну від відомих напівпосилюючих наповнювачів, позитивно впливає на пластичні властивості гумових сумішей на основі СКС-30 АРК. Зниження температури карбонізації РЛ до 500°С дозволяє отримати продукт з максимальними ефектами позитивного впливу на пластичність гумових сумішей і коефіцієнт посилення (за даними реометрії). Продукт SiO_2-1, отриманий при 800°С, як наповнювач в 1,2-1,3 рази поступається промисловому діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR за коефіцієнтом посилення гумових сумішей з СКС-30 АРК.

Таблиця 2.3– Технологічні властивості гумових сумішей на основі СКС-30 АРК, які містять 20 мас.ч. наповнювачів

Показники	Тип наповнювача							
	Ненаповнена	Ultrasil VN 2 GR	Каолін	ТВ N 550	SiO_2-1	SiO_2+С-2	SiO_2+С-3	SiO_2+С-4
T=70^{0}C								
Пластичність за Каррером	0,52	0,44	0,49	0,48	0,55	0,56	0,63	0,59
T=155^{0}C								
$M_{поч}$, дН*м	5,0	7,5	5,5	6,3	6,0	6,8	6,2	7,0
M_L, дН*м	3,9	5,6	4,4	5,0	4,3	4,5	4,4	4,7
$M_{поч}$,/M_L	1,28	1,33	1,25	1,26	1,40	1,51	1,41	1,49
$M_{Lнап.}$/$M_{Lненап}$	-	1,43	1,13	1,28	1,10	1,15	1,13	1,21
T=165^{0}C								
$M_{поч}$, дН*м	5,0	6,4	5,2	6,3	5,0	6,0	6,8	6,8
M_L, дН*м	3,4	4,4	3,5	4,4	3,7	3,6	4,2	4,3
$M_{поч}$,/M_L	1,47	1,45	1,49	1,43	1,35	1,67	1,62	1,58
$M_{L\ нап.}$/$M_{L\ ненап}$	-	1,29	1,03	1,29	1,09	0,94	1,24	1,26

Кінетичні криві вулканізації гумових сумішей на основі СКС-30 АРК за даними реометрії демонструють істотний вплив 20 мас.ч. відомих наповнювачів і досвідчених продуктів з рослинної сировини (рис. 2.2 а, б відповідно) на характер процесу вулканізації; на рівень показника крутного

моменту на стадіях індукційного періоду, утворення вулканізаційних зв'язків і плато вулканізації; на кінетику процесу і ступінь сірчаної вулканізації.

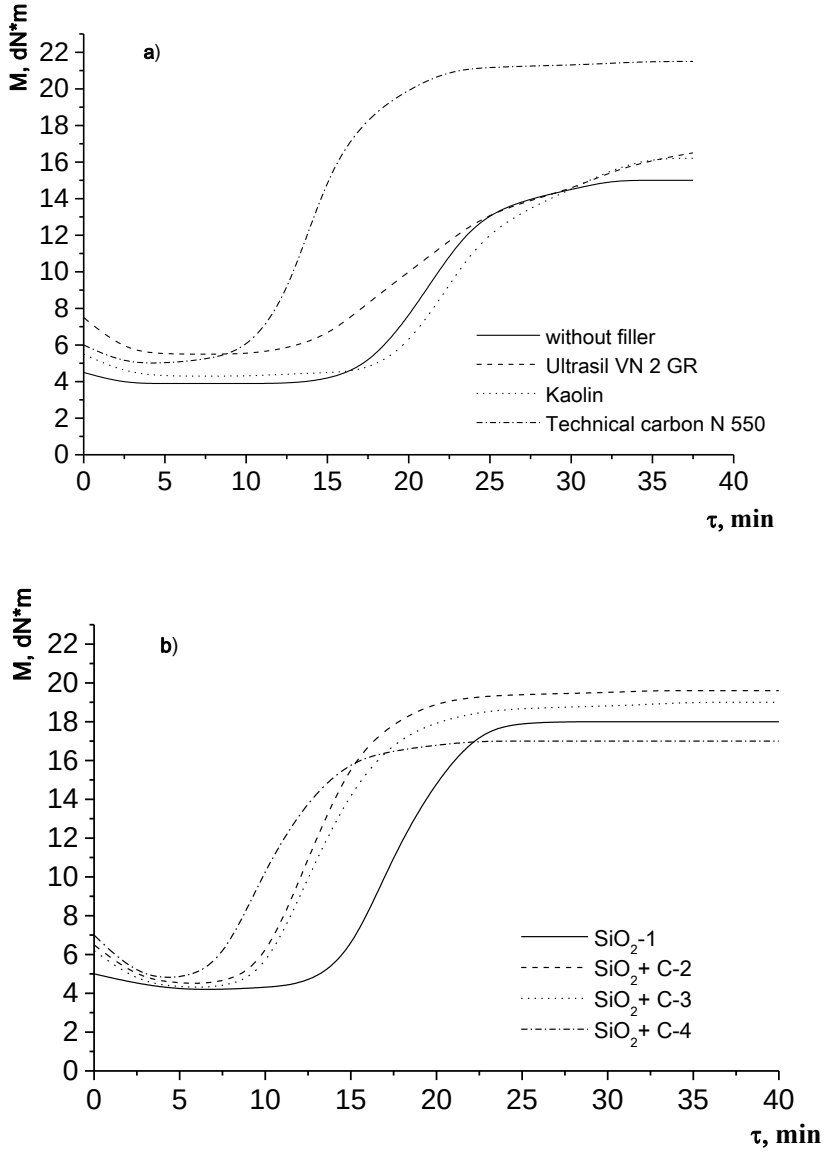

Рисунок 2.2 – Кінетичні криві вулканізації гумових сумішей на основі СКС-30 АРК при температурі 155°С, які містять 20 мас.ч. наповнювачів: а)традиційних; б) дослідних

На відміну від дії техвуглецю марки N550, відомі мінеральні наповнювачі схильні уповільнювати процес вулканізації відносно ненаповненої гумової суміші (рис. 2.2 а). Гумові суміші з продуктами карбонізації РЛ (SiO_2+C) володіють кінетикою вулканізації близькою до гумової суміші, що

містить техвуглець марки N550. Кінетична крива еластомерної композиції з діоксидом кремнію з рисового лушпиння, судячи по куту нахилу кінетичної кривої на стадії утворення вулканізаційних зшивок, характеризується більш високою швидкістю вулканізації щодо ненаповнені гумової суміші, а також істотно перевершує гумову суміш з равномасовим вмістом діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR (рис. 2.2).

Аналіз фізико-механічних властивостей гум в оптимумі вулканізації при 155^0C при нормальних умовах випробувань, при 100^0C і після теплового старіння (табл. 2.4) показав, що продукти термообробки рисового лушпиння володіють напівпосилюючою дією відносно рівня властивостей ненаповнених гум і гум з відомими наповнювачами. Забезпечуючи гумам на основі некристалізуючого каучуку СКС-30 АРК підвищений рівень пружно-міцнісних властивостей при різних умовах випробувань в порівнянні з ненаповненими гумами, дослідні продукти з РЛ як наповнювачі поступаються по посилюючій дії відомим наповнювачам: техвуглецю N 550, Ultrasil VN 2 GR, каоліну. Відмінності в підсилюючих діях продуктів з РЛ і відомих наповнювачів, ймовірно, можна пояснити їх хімічної природою і більш низькою дисперсністю (табл. 2.1).

За коефіцієнтами температуро- і теплостійкості умовної міцності гум з дослідним діоксидом кремнію SiO_2-1 перевершують гуми з Ultrasil VN 2 GR. Встановлено також, що вуглецьвмісні продукти на основі РЛ типу SiO_2+C як наповнювачі забезпечують гумам з СКС-30 АРК вищу температуро- і теплостійкість за пружно-міцносними властивостями щодо гум, наповнених каоліном (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Фізико-механічні властивості гум на основі СКС-30 АРК, які містять 20 мас. ч. наповнювачів

Показники	Тип наповнювача							
	Ненаповнена	Ultrasil VN 2 GR	Каолін	ТВ N 550	SiO_2-1	SiO_2+С-2	SiO_2+С-3	SiO_2+С-4
Нормальні умови випробувань								
f_{100}, МПа	0,4	0,6	0,7	0,9	0,7	0,6	0,8	0,6
f_{300}, МПа	0,8	1,0	1,1	2,7	0,9	1,0	1,2	1,0
$f_р$, МПа	2,2	13,6	5,4	23,0	2,4	2,8	2,7	3,3
Є, %	540	900	810	810	640	630	610	830
В, кН/м	10	25	11	36	10	12	12	13
Н, од. за Шором А	40	45	45	49	44	45	45	42
S, %	51	46	50	47	50	50	50	50
при 100^0С								
$f_р$, МПа	2,3	11,9	3,7	3,8	2,6	2,2	2,3	2,2
Є, %	160	510	200	320	150	160	150	260
В, кН/м	6	9	6	9	8	6	5	6
Н, од. за Шором А	39	43	44	48	43	44	44	41
S, %	58	50	56	54	56	56	54	52
Після теплового старіння при 100^0С на протязі 72 год.								
f_{100}, МПа	0,4	1,2	1,0	2,0	-	1,3	1,1	0,8
$f_р$, МПа	1,6	13,2	3,6	11,0	3,1	2,3	2,4	2,9
В, кН/м	8	29	14	25	9	12	11	12
Н, од. за Шором А	48	54	53	68	54	55	55	51
S, %	46	42	46	40	44	44	44	44

Тобто, за результатами аналізу механічних і фізико-механічних властивостей гум на основі некристалізуючого аморфного каучуку марки СКС-30 АРК з 20 мас.ч. різних наповнювачів слідує, що продукти термообробки відновлюваної рослинної сировини - рисового лушпиння володіють напівпосилюючою дією. Підсилюючий ефект продуктів з РЛ як наповнювачів залежить від температурних умов їх отримання, хімічної природи,

дисперсності, впливу на ступінь і характер вулканізаційних зшивок. Характеризуючись мінімальним впливом на формування зшивок типу каучук-наповнювач, відносний ступінь зшивання, умовно-рівноважний модуль зсуву гум продукт термообробки РЛ при 500^0С (SiO_2+С-4) як наповнювач надає вулканизатам оптимальні пружно-міцнісні властивості.

Крім охарактеризованих вище продуктів карбонізації рисового лушпиння як наповнювачів еластомерних композицій на основі СКС-30 АРК нами виконано також порівняльну оцінку ефективності ряду інших продуктів термічної обробки РЛ – силіцій (IV) оксидів типу SiO_2 • РЛ-171 - SiO_2 • РЛ-175 (табл. 2.2) за аналогічною схемою досліджень.

За даними реометрії при температурі 155^0С (табл. 2.5) встановлено, що гумові суміші на основі СКС-30 АРК, з 20 мас.ч. дослідних продуктів SiO_2•РЛ, мають більш низькі значення початкового моменту крутіння ($M_{поч.}$) і мінімального моменту крутіння (M_L) на стадії індукційного періоду вулканізації. Зміна даних параметрів свідчить про більш високу технологічність гумових сумішей з дослідними зразками діоксиду кремнію щодо гумових сумішей з промисловим наповнювачем Ultrasil VN 2 GR

З огляду на наявність кореляції пластоеластичних властивостей гумових сумішей з показниками початкового ($M_{поч.}$) і мінімального (M_L) моментів крутіння за даними реометрії, нами були розраховані показники термопластичности ($M_{поч.}$ / M_L) і коефіцієнт посилення ($M_{Lнап.}$ / $M_{Lненап.}$) По параметру M_L ненаповненої ($ML_{ненап.}$) і наповненої ($M_{Lнап.}$) гумових сумішей (табл. 2.5). Позитивний вплив дослідних продуктів SiO_2•РШ на термопластичність гумових сумішей щодо відомого діоксиду кремнію, ймовірно, є результатом більш слабких взаємодій SiO_2 • РЛ як наповнювачів з меншою структурностю і питомою поверхнею агрегатів (табл. 3.1) з каучуковою матрицею. З цим поясненням корелюють і більш низькі (в 1,4-1,5 рази) значення показника коефіцієнта посилення гумових сумішей з

дослідними продуктами SiO_2 • РЛ щодо еластомерних композицій з Ultrasil VN 2 GR (табл. 2.5).

Введення 20 мас.ч. дослідних продуктів SiO_2•РЛ позитивно позначається на якісному поєднанні кінетичних параметрів сірчаної вулканізації гумових сумішей на основі СКС-30 АРК на тлі рівня характеристик ненаповненої (без наповнювача) і наповненою 20 мас.ч. Ultrasil VN 2 GR композиціями (табл. 2.5).

За даними віброреометрії рівень показника відносна ступінь зшивання M_{HF}-M_L (табл. 2.5) еластомерних композицій з дослідними продуктами SiO_2•РЛ на 15-20% перевершує даний показник контрольних ненаповненої композиції і композиції з Ultrasil VN 2 GR. Даний параметр еластомерних композицій залежить від режиму отримання SiO_2 • РЛ з рисового лушпиння. Так, наприклад, зі зниженням температури двостадийної технології отримання SiO • РЛ знижується і відносний ступінь зшивання наповнених еластомерних композицій.

За показником різниці максимального рівноважного (M_{HF}) і мінімального (M_L) моментів крутіння наповнених і ненаповнених еластомерних композицій $(M_{HF}\text{-}ML)_{нап.}$ - $(M_{HF}\text{-}M_L)_{ненап}$. (табл. 2.5) був розділений ефект взаємодії наповнювач - каучук від ефекту поперечного зшивання тільки за рахунок вулканизующего системи. Встановлено, що всі дослідні продукти SiO_2 • РЛ активно беруть участь в утворенні термостабільних сшивок наповнювач - каучук і за ступенем впливу на даний параметр в 2-4 рази перевершують відомий діоксид кремнію Ultrasil VN 2 GR. Зі зниженням температури двухстадийної технології отримання SiO_2•РЛ знижується і ступінь його впливу на утворення цих зшивок.

Таблица 2.5 - Реометричні характеристики еластомерних композицій на основі СКС-30 АРК, які містять 20 мас.ч. наповнювачів при 155^0С

Показники	Тип наповнювача						
	SiO_2·РЛ-171	SiO_2·РЛ-172	SiO_2·РЛ-173	SiO_2·РЛ-174	SiO_2·РЛ-175	Ultrasil VN 2 GR	без наповнювача
$M_{нач.}$, дН*м	6,5	6,9	7,0	7,0	7,0	9,1	5,5
M_L, дН*м	4,4	4,6	4,5	4,5	4,3	6,3	4,0
$M_{нач.}/ M_L$	1,48	1,50	1,56	1,56	1,63	1,44	1,38
$M_{Lнап.}/ M_{Lненап.}$	1,10	1,15	1,13	1,13	1,08	1,58	–
$M_{HF} – M_L$, дН*м	20,0	19,8	18,9	18,0	19,6	17,4	16,6
$(M_{HF} – M_L)_{нап.} – (M_{HF} – M_L)_{ненап.}$, дН*м	3,4	3,2	2,3	1,4	3,0	0,8	–
t_S, мин	10,2	9,6	10,8	14,5	8,7	8,4	14,6
t_{C90}, мин	17,2	15,9	20,5	25,1	15,4	32,0	25,4
R_V, $мин^{-1}$	14,29	15,87	10,30	9,43	14,93	4,24	9,26

Аналіз фізико-механічних властивостей гум в оптимумі вулканізації при 155^0С при нормальних умовах випробувань (н.у.), при температурі 100^0С, після старіння протягом 72 год (100^0Сх72 год) (табл. 2.6) показав, що всі дослідні продукти SiO_2•РЛ як наповнювачі при дозуванні 20 мас.ч. мають напівпосилюючу дію відносно рівня властивостей ненаповнених гум і гум з підсилюючим наповнювачем марки Ultrasil VN 2 GR. Встановлено, що в присутності продуктів SiO_2•РЛ , отриманих за двостадийно. технологією (SiO_2•РЛ-171÷ 173), гуми володіли більш високими значеннями показників умовного напруження при 100 або 300% подовження, в порівнянні з гумами, наповненими продуктами SiO_2•РЛ-174÷175, отриманими за одностадійної технології.

Тобто, в результаті експериментальних досліджень силіцій (IV) оксидів отриманих термообробкою рисового лушпиння як наповнювачів гумових сумішей на основі СКС-30 АРК встановлено, що вони надають еластомерним композиціям більш високу технологічність, якісне поєднання кінетичних

параметрів сірчаної вулканізації без її уповільнення і зменшення ступеню зшивання, що спостерігається при рівноважному введенні промислового кремнезему марки Ultrasil VN 2 GR, та можуть бути віднесені до наповнювачів напівпосилюючої дії.

Таблиця 2.6 - Физико-механичні властивості гум на основі СКС-30 АРК, які містять 20 мас.ч. наповнювачів

Показники	Тип наповнювача						
	SiO_2·РЛ-171	SiO_2·РЛ-172	SiO_2·РЛ-173	SiO_2·РЛ-174	SiO_2·РЛ-175	Ultrasil VN 2 GR	без наповнювача
Умовне напруження при 100% подовження, МПа	0,7	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	1,6	1,6	1,5	1,2	1,1	1,6	1,1
Умовна міцність при розтягуванні, Мпа:							
- н.у.	2,2	3,3	3,1	2,8	3,0	11,8	2,0
- 100^0C	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	2,3	0,9
- 100^0C×72 ч	2,2	2,3	3,0	2,5	2,7	7,5	1,6
Відносне подовження при розриванні, %:							
- н.у.	480	600	620	650	600	820	490
- 100^0C	140	200	240	240	140	340	130
- 100^0C×72 ч	300	270	320	250	310	460	180
Опір до роздирання, кН·м:							
- н.у.	10	9	9	10	11	24	6
- 100^0C	5	5	5	6	5	10	5
- 100^0C×72 ч	8	8	9	9	8	16	8
Твердость заШором А, ум. од.: н.у.	49	49	49	46	47	50	44
Еластичність по отскоку, %: н.у.	50	50	50	50	50	48	52

За комплексом формування технологічних та фізико-механічних властивостей гумових сумішей та гум на основі СКС-30 АРК перевагу слід віддати дослідному силіцій (IV) оксиду – продукту SiO_2•РЛ-172 двостадійної технології отримання з РЛ при температурі 780^oC, який і використано для

подальших досліджень з метою імпортозаміщення мінеральних складових гум шинного призначення.

2.3 Діоксид кремнію з відновлюваної рослинної сировини як наповнювач гум для виробництва шин

Дослідження додаткового введених 5 та 10 мас.ч. дослідного кремнію SiO_2•РЛ-172 з метою його застосування у складі гумової суміші протекторного типу здійснено в порівнянні з рівномасовим вмістом імпортних промислових наповнювачів – синтетичного діоксиду кремнію марки Ultrasil VN 2 GR (Туреччина) і мінерального наповнювача природного походження тауриту ТС-Д (Казахстан). Контрольна промислова еластомерна композиція мала в своєму складі сполучення цих наповнювачів: 5 мас. ч. Ultrasil VN 2 GR + 5 мас. ч. таурит ТС-Д. Вплив мінеральних наповнювачів на формування комплексу властивостей гумових сумішей і гум оцінювався також відносно властивостей еластомерної композиції з 62 мас.ч. технічного вуглецю (ТВ) марки N 339 без вмісту мінеральних наповнювачів.

В результаті експериментальних досліджень силіцій (IV) оксиду SiO_2•РЛ-172 у складах еластомерних композицій для виробництва шин встановлено, що, на відміну від промислового аморфного кремнезему Ultrasil VN 2 GR, додаткове введення 5 та 10 мас.ч. дослідного продукту (подібно мінеральному наповнювачу таурит ТС-Д) має позитивний вплив на пластоеластичні характеристики гумових сумішей (табл. 2.7). За показником комплексний динамічний модуль G', який визначено на новітньому реометрі MDR 3000 (фірма Mon Tech, Німеччина), згідно зі стандартом ASTM D-6601-02, що кількісно характеризує ефект Пейна, продукт SiO_2•РЛ-172 не погіршує диспергування ТВ N 339 в еластомерній матриці протекторної гумової суміші, не викликає змін просторової сітки вуглецевого наповнювача в вулканізаті.

За даними випробувань гумових сумішей на реометрі при 155°С показано, що, на відміну від впливу кремнезему Ultrasil VN 2 GR, додаткове введення дослідного діоксиду кремнію не уповільнює процес сірчаної вулканізації

гумових сумішей і близьке за впливом до мінерального наповнювача таурит ТС-Д.

Додаткове введення 5 і 10 мас.ч. дослідного діоксиду кремнію дозволяє формувати комплекс властивостей гум протекторного типу аналгічний до гум з рівномасовим вмістом імпортних мінеральних наповнювачів таурит ТС-Д і Ultrasil VN 2 GR, але з меншими на 10% гістерезисними втратами і 2-3 рази перевищує втомну витривалість гум (табл. 2.8).

Тобто, мінеральний продукт SiO_2•РЛ-172 з поновлюваної рослинної сировини може бути перспективним вітчизняним мінеральним інгредієнтом для гум шинного призначення замість імпортного наповнювача з мінеральної непоновлюваної сировини таурит ТС-Д та імпортного наповнювача з мінеральної непоновлюваної сировини таурит ТС-Д та імпортного синтетичного кремнезему Ultrasil VN 2 GR з метою виготовлення «зелених» виробів.

Таблиця 2.7 – Технологічні властивості гумових сумішей протекторного типу за наявності різних мінеральних наповнювачів

Показники	Тип наповнювача і його вміст (мас.ч.)							
	Ultrasil VN2 GR (5,0) + таурит ТС-Д	Без мінерального наповнювача	Ultrasil VN2 GR (5,0)	Ultrasil VN2 GR (10,0)	Таурит ТС-Д (5,0)	Таурит ТС-Д (10,0)	SiO_2-РЛ-172 (5,0)	SiO_2-РЛ-172 (10,0)
Пластичність за Керрером, ум.од	0,32	0,38	0,35	0,29	0,39	0,36	0,35	0,35
Еластичне поновлення, мм	1,0	0,7	0,8	1,1	0,7	0,8	0,9	0,9
Когезійна міцність, МПА	0,23	0,23	0,25	0,24	0,23	0,22	0,23	0,22
Мінімальний момент крутіння, M_L , дН·м	3,37	2,87	3,08	3,61	2,82	3,03	3,10	3,03
$M_{Lнап.}$ / $M_{Lненап.}$	1,17	-	1,07	1,26	0,98	1,06	1,08	1,06
Ефект Пейна, ΔG', КРа	1966,78	1675,81	1795,35	2209,57	1634,12	1696,81	1724,60	1669,76

Таблиця 2.8 – Властивості гум протекторного типу за наявності різних мінеральних наповнювачів

Показник	Тип наповнювача і його вміст (мас.ч.)							
	Ultrasil VN2 GR (5,0) + таурит ТС-Д (5,0)	Без мінерального наповнювача	Ultrasil VN2 GR (5,0)	Ultrasil VN2 GR (10,0)	Таурит ТС-Д (5,0)	Таурит ТС-Д (10,0)	SiO_2-РЛ-172 (5,0)	SiO_2-РЛ-172 (10,0)
При н.у.:								
f_{300}, МПа	10,8	9,6	10,2	9,9	10,2	10,4	10,6	9,7
f_p, МПа	16,5	17,8	18,5	17,3	18,3	18,5	18,7	18,1
ε, %	500	520	530	510	520	520	510	530
В, кН/м	56	49	60	56	55	56	53	52
Н, од.за Шором А	66	66	66	66	65	66	66	66
S, %	20	20	20	18	20	20	22	20
Гістерезисні втрати	0,273	0,264	0,267	0,290	0,248	0,246	0,251	0,252
Теплоутворення за Гудрич, ^{0}С	35,0	35,0	37,0	36,0	37,0	38,0	38,0	38,0
Залишкова деформація за Гудрич, %	1,9	1,6	2,5	1,8	1,9	1,2	1,9	1,7
Після теплового старіння (100^{0}С, 24 год.):								
f_p, МПа	17,2	16,4	16,7	16,7	17,7	17,1	17,7	17,2
ε, %	350	340	340	340	380	330	330	350
В, кН/м	52	47	56	46	46	50	50	50
Втомна витривалість при багаторазовому розтягуванні (ε=100%), тис.циклів:								
при н.у.	580,0	171,9	462,5	175,2	630,0	552,5	444,2	446,0
після теплового старіння (120^{0}С, 12 год.)	1,2	1,2	1,5	1,9	1,5	2,3	2,1	2,0

ВИСНОВКИ

З врахуванням аналізу науково-технічної інформації та визначення актуальності розширення та поновлення асортименту гібридних і мінеральних наповнювачів отриманих за ресурсо- та енергозберігаючими технологіями з вторинної рослинної сировини визначено основні фізико-хімічні характеристики ряду продуктів термічної обробки рисового лушпиння (РЛ) в інтервалі температур 500-830°С, встановленаі можливість їх використання у складах еластомерних композицій без технологічних ускладнень.

Показано, що гумові суміші на основі синтетичного каучуку марки СКС-30 АРК за наявності 20 мас. ч. продуктів високотемпературного оброблення рисового лушпиння (кремній-, карбоновмісних гібридних і силіцій (IV) оксиду) володіють більш високою технологічністю, якісним поєднанням кінетичних параметрів сірчаної вулканізації без її уповільнення як це відбувається за наявністю промислових імпортних кремнеземів. За рівнем впливу на формування фізико-механічних властивостей гум продукти термічної обробки РЛ слід віднести до напівпосилюючих наповнювачів.

В результаті експериментальних досліджень силіцій (IV) оксиду SiO_2•РЛ-172, отриманого за двостадійною термічною обробкою РЛ при 780°С, у складі еластомерної композиції для виробництва протекторів шин встановлено, що на відміну від кремнезему марки Ultrasil VN 2 GR додаткове введення 5 і 10 мас.ч. дослідного продукту має позитивний вплив на пластоеластичні характеристики гумових сумішей, не погіршує диспергування технічного вуглецю (за визначеним ефектом Пейна), не уповільнює процес сірчаної вулканізації та дозволяє формувати комплекс властивостей гум аналогічний до гум з рівномасовим вмістом імпортних мінеральних наповнювачів.

Силіцій (IV) оксид з рисового лушпиння може бути перспективним вітчизняним біоінгредієнтом для гум шинного та іншого призначення замість наповнювача з мінеральної непоновлюваної сировини таурит ТС-Д та синтетичного кремнезему Ultrasil VN 2 GR з метою виготовлення «зелених» виробів та імпортозаміщення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. [Текст]. Научное издание / А.М. Пичугин. – Москва: Типография ОАО «ВПК НПО «Машиностроение» - 208-383 с.

2. Овчаров В.И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирования, стабилизация [Текст]. Научное издание. Под общ. ред. канд.тех. наук В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, А.Г. Смирнов, В.А. Тютюн, В.В. Вербас, А.П. Науменко.- Москва: Из.дом «САНТ-ТМ»- 2001.-400с.

3. Гура, Д.В. К оценке свойств эластомерных композиций, наполненных гибридным наполнителем [Текст] / Д.В. Гура, Л.А. Соколова, В.И. Овчаров, П.И. Сорока // Каучук и резина. – Москва. – 2014. - №3. – с.20-21

4. Тертишний, О.О. Енергоекологічна технологія отримання силіцій (IV) оксиду із відходів рисового виробництва як наповнювачів еластомерних композицій [Текст]/ О.О. Тертишний, Д.В. Гура, В.І. Овчаров, Л.О. Соколова // ХХУкраїнська конференція з неорганічної хімії. – Дніпро: ЛІРА. – 2018. – С.221

5. Гассман И.Р. Наполнители – типы и их действия / Гассман И.Р. – И.: Мир, 1973.

6. Горюнов Г.Л., Суровикин В.Ф. Достижения в области производства и применения технического углерода, - М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1980 - с.25-29.

7. Роздавальний матеріал до лекційного курсу «Полімерне матеріалознавство» для студентів III та IV курсів спеціальності 7.091612 “Технологія переробки полімерів”/ Укл.: К.В. Шевцова, В.А. Піцик, Ю.М. Ващенко – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006.- 33с.

8. Красильникова, М. К. Современные тенденции применения природных и синтетических минеральных наполнителей в шинной промышленности [Текст] / М.К. Красильникова, Б. Д. Соколова. – М.:ЦНШТ Энефтехим. – 1990. – 76с.

9. Технічний вуглець [Электронный ресурс] Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Технічний_вуглець

10. Орлов В.Ю. Производство и использование технического углерода для резин [Текст] / В.Ю.Орлов, А.М.Комаров, Л.А.Лялина. - Ярославль: Издательство Александр Рутмин. - 2002. - с. 512.

11. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навчаль- ний посібник / Сергій Андрійович Курта. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 33с.

12. Белозеров Н.В. Технология резины: 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. с. 192

13. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине [Текст]: Справ. Изд./ Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин.-М.: Химия, 1989. - 400с.

14. Новые минеральные наполнители в эластомерных композициях [Електронний ресурс] Джерело: http://www.uk.x-pdf.ru/5himiya/1245522-27-v-mizhnarodna-naukovo-tehnichna-konferencii-studentiv-aspirantiv-molodih-vchenih-tezi-dopovidey-tom-kvitnya-2011-roku.php

15. Резниковский М.М., «Механические испытания каучука и резины», изд. 2-е, перераб. и дополн., [Текст] / М.М. Резниковский, А.И. Лукомская – М: Химия, – 1968. – 500с.

16. Зуев Ю.С. Новые наполнители и наполнители-модификаторы (последние данные) [Текст] / Ю.С.Зуев // Производство и использование эластомеров.- М.: ЦНИИТЭнефтехим.- 2004. № 5. – с. 6-9

17. Віхірєва Н.П. Цеоліти Сокирницького родовища. Дослідження впливу на властивості гумових сумішей [Текст] / Н.П.Віхірєва, А.П.Піднебесний, Н.В.Савельєва, Н.Г.Кобилінська // Хімічна промисловість України.- Київ.- 2004.-№4.-с.8-11

18. Овчаров В.І., Соколова Л.О., Охтіна О.В., Суха І.В. Про можливість використання бентоніту як наповнювача еластомерних композицій // Вопросы химии и химической технологии.- 2005.- №2.- с.135-138

19. Deutsche Kautschuk – Togung DKT 2018.-2.-5. Yuli, Nuruberg (BRD) // Zusummenfassungen. 201s.

20. Энциклопедия полимеров [Текст] Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав.ред.) [и др.]. Т.2-М.:Советская энциклопедия, 1974. –1032с.

21. Компанія «Хімпостачання»: Обладнання – Матеріали – Сировина [Електронний ресурс]: Сажі білі (аморфний дисперсний кремнезем) http://www.himsnab.com.ua/ua/chemistry/industry/soot_white.html

22. Сергиенко, В.И., Земнухова., Л.А., Егоров А.Г и др. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал. – 2004. Т. 48. № 3. С. 116 – 124.

23. Земнухова, Л.А., Панасенко.,Е.А., Цой., Г.А и др.. Состав и строение образцов аморфного кремнезёма полученых из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. – 2014. Т. 50. № 1. С. 82 – 89.

24. Никитин Ю.Н. История развития технологий формирования сетчатых эластомерных структур в производстве шин // XVII междунар.научн. техн. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. – Москва, 2011. С.199-202.

25. Овчаров В.И., Соколова Л.А., Гура Д.В. и др. Свойства эластомерных композиций при наличии кремний-углеродного наполнителя из биосырья // Вопросы химии и химической технологии.- 2014.- №1.- С. 61-65.

26. 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.

27. Сучасні технології одержання силіцію оксиду (IV) з рисового лушпиння та його використання в еластомерних композиціях / О. Тертишний, В. Овчаров, Л. Соколова, Л. Юсупова// Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): Тези допов. Міжнародної наук.-практ. конф. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2017. – С. 92-93.

28. Овчаров В.И. Эластомерные композиции с диоксидом кремния из рисовой шелухи / В.И. Овчаров, Л.А. Соколова, Л.Р. Юсупова, О.А. Тертышный // Ворп. химии и хим. технологи. – 2016. – № 5,6. – С. 87-92.