



UDC 678.028.2+664.3.033+658.567.3

USE OF THE SUNFLOWER OIL PRODUCTION REGENERATED WASTE AS PART OF ELASTOMER COMPOSITIONS FOR THE TYRE ELEMENTS MANUFACTURING

Lina O. Sokolova*,¹ Iryna V. Sukha,¹ Oleksandra A. Panfilova,¹ Valery I. Ovcharov,¹
Valeria O. Tyshchenko²

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina ave 8, Dnipro, 49005, Ukraine

²Zaporizhzhia National University, Dniprovskaya str., 33-A, Zaporizhzhia, 69600, Ukraine

Received 22 January 2024; accepted 2 April 2024; available online 25 April 2024

Abstract

The development of domestic environmentally friendly ingredients for elastomer compositions corresponds not only to global environmental trends, but also contributes to the sustainable development of industry and improving competitiveness of Ukrainian enterprises. The unique compound of spent filter materials at the stage of sunflower oil winterization allowed, after regeneration, to use their certain components as part of elastomer compositions, namely, its inorganic part – as filler, and the organic one – as a technological active additive. The aim of this work was to assess the applicability of the oil-, wax-containing fraction obtained from the sunflower oil winterization waste as part of elastomer compositions used to manufacture the sidewall of agricultural diagonal tyres and breakers of passenger tyres. The study found the investigated oil-, wax-containing fraction, being part of elastomer compounds, has a multifunctional effect. It can act as: 1) a technological active additive that increases the adhesive properties of the rubber compounds (tackiness and cohesive strength) by up to 20 per cent; 2) a stabilizing additive against thermal destruction, which a quarter to increase the stress-strain properties of rubber; 3) an anti-fatigue with 30 per cent efficiency.

Keywords: elastomeric composition; technological active additive; bioingredient; waste from sunflower oil production; oil-, wax-containing fraction; environmentally friendly rubber.

ВИКОРИСТАННЯ РЕГЕНЕРОВАНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ У СКЛАДІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ШИН

Ліна О. Соколова,¹ Ірина В. Суха,¹ Олександра А. Панфілова,¹ Валерій І. Овчаров,¹
Валерія О. Тищенко²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, Дніпро, 49005, Україна

²Запорізький національний університет, вул. Дніпровська, 33-А, Запоріжжя, 69600, Україна

Анотація

Одним з проєктів екологічної економіки України є використання відходів виробництва соняшникової олії у складі гумових сумішей, що дозволяє поліпшити властивості композиційних еластомерних матеріалів та знизити негативний вплив на навколишнє середовище. Завдяки унікальному складу відпрацьованих фільтрувальних матеріалів стадії вінтизації виробництва соняшникової олії, отримані після регенерації продукти можуть знайти широке застосування у якості поліфункціональних інгредієнтів еластомерних композицій. Досліджувана жиро-, восковмісна фракція, використана у складі гум для виготовлення елементів шин, дозволила до 20 % підвищити адгезійні властивості гумових сумішей (клейкість та когезійну міцність), на чверть зберегти пружньо-міцнісні властивості гум після теплового старіння та покращити на 30 % їх динамічні властивості.

Ключові слова: еластомерна композиція; технологічна добавка; біоінгредієнт; відходи виробництва соняшникової олії; жиро-, восковмісна фракція; екологічно безпечна гума.

*Corresponding author: e-mail: sokolovalina18@gmail.com

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.297251

Вступ

Розширення асортименту та сировинної бази виробництва інгредієнтів для гумової промисловості не припиняє бути актуальною проблемою матеріалознавчого пошуку як вітчизняних, так і світових науковців [1; 2]. На фоні економічної складової будь-якого виробництва передове місце займає екологія, що спричиняє розвиток проєктів екологічної економіки, яка ґрунтується на засадах використання екологічно безпечних інгредієнтів, передусім вітчизняного виробництва [3; 4].

В останні роки перед війною Україна була в авангарді експортерів соняшникової олії на світовому ринку. Але дане виробництво супроводжується утворенням значної кількості небезпечних відходів, зокрема відпрацьованих фільтрувальних матеріалів стадії вінтеризації рослинної олії [5; 6]. Ці відходи являють собою кремнезему з адсорбованою на поверхні та в порах жиро-, восковмісною фракцією і відноситься до 4 класу небезпеки у відповідності до державного класифікатора України «Класифікатор відходів ДК 005-96». На сьогоднішній день найбільш розповсюдженим способом утилізації є захоронення таких матеріалів на полігонах твердих побутових відходів, що нерационально з економічної та шкідливо з екологічної точки зору.

З огляду на унікальність складу відпрацьованих фільтрувальних матеріалів стадії вінтеризації соняшникової олії дані відходи є цінними вторинними матеріальними ресурсами, які знайшли використання у виробництві лакофарбової продукції, сільському господарстві, будівничій галузі [7; 8], а також цікаві для гумової промисловості.

Після гідрофобізації та термооброблення відпрацьованого фільтрувального матеріалу, а саме його кремнеземна складова, може використовуватися як наповнювач еластомерних композицій [9], який окрім збереження збалансованості процесу сірчаної вулканізації дозволяє покращити стійкість гум до теплового старіння та температуростійкість.

Органічна складова, виділена з відпрацьованого фільтрувального матеріалу за різних температур термовитримки, була досліджена у складі ненаповнених та наповнених модельних еластомерних композицій на основі бутадієн- α -

метилстирольного каучуку [10]. Показана перевага зразка жиро-, восковмісної фракції (ЖВФ-100), отриманого при низькотемпературній термовитримці (100 °C). Використання ЖВФ-100 у наповненій еластомерній композиції дозволяє на фоні підвищення активності, ступеню зшивання та зниження ефективної енергії активації процесу сірчаної вулканізації, в 1.3 рази покращити втомну витривалість гум, у порівнянні з гумою зі стеариновою кислотою. Також ЖВФ-100 була оцінена в якості пластифікатора-пом'якшувача у складі еластомерної композиції промислового типу, яка використовується для виготовлення бігової частини протектора шин [11]. У порівнянні з промисловим нафтохімічним мастилом ЖВФ-100 в 1.5 рази підвищує когезійну міцність гумової суміші, за умови збереження параметрів вулканізації, забезпечує на 30–40 % вищу стійкість до реверсії та релаксаційних процесів за 100 °C, менший рівень динамічних втрат, високий рівень фізико-механічних характеристик.

Авторами продовжено дослідження впливу жиро-, восковмісної фракції на формування технологічних, вулканізаційних, динамічних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій промислового (шинного) типу. Метою даної роботи стало оцінювання можливості використання жиро-, восковмісної фракції (ЖВФ-100), отриманої при регенерації відходів стадії вінтеризації виробництва соняшникової олії, у складі еластомерних композицій, що використовуються для виготовлення боковини сільськогосподарських діагональних шин та виготовлення брекеру легкових шин.

Матеріали і методи дослідження

Предметом дослідження є жиро-, восковмісна фракція, отримана за методикою [10] при відмиванні дихлоретаном відпрацьованого адсорбенту стадії вінтеризації рафінованої соняшникової олії ПрАТ «Олейна» (м. Дніпро). Температура термовитримки фракції складала 100 °C (ЖВФ-100). Складна гомогенна суміш ЖВФ-100 являє собою комплекс органічних речовин з переважним вмістом рослинних восків – естерів високомолекулярних одноосновних жирних кислот і високомолекулярних одноатомних спиртів (рідше двоатомних), їх вихідних сполук, з

вкрапленням ненасичених вуглеводнів та похідних карбонових кислот [12].

Дослідження ЖВФ-100 проведено на базі рецептурно-технологічного відділу ТОВ «РОСАВА ТАЙЕРС» (м. Біла Церква, Україна) у складі еластомерних композицій для виготовлення елементів шин: боковини сільськогосподарських діагональних шин та брекера легкових шин. Для виготовлення боковини сільськогосподарських шин полімерною основою гумових сумішей стала комбінація синтетичних каучуків загального призначення: цис-ізопренового каучуку марки СКІ-3, стереорегулярного бутадієнового каучуку марки СКД, маслорозчинного бутадієн-метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРКМ-15. Брекерна еластомерна композиція виготовлена на основі комбінації ізопренових каучуків – натурального та синтетичного. Використана сірчана вулканізувальна система для обох еластомерних композицій.

Виготовлення базових гумових сумішей здійснено в лабораторному гумозмішувачі з об'ємом змішувальної камери 2 дм³ відповідно до технологічного регламенту ТОВ «РОСАВА ТАЙЕРС» кожної з досліджуваних еластомерних композицій. Введення ЖВФ-100 та промислово використовуваного захисного воску ЗВС проведено на лабораторних вальцях. Застосовані в роботі каучуки та інгредієнти відповідали нормам контролю за діючими стандартами.

Для порівняльного аналізу дії ЖВФ-100 у складі еластомерних композицій для виготовлення боковини сільськогосподарських шин використаний захисний віск ЗВС, отриманий з продуктів переробки нафти, який складається з парафінових вуглеводнів нормальної та ізо-будови з антиокиснювальною присадкою. Віск ЗВС призначений для використання в еластомерних композиціях з метою захисту гуми від атмосферних впливів.

У склад брекерної еластомерної композиції ЖВФ-100 введена додатково до серійної рецептури у дозуванні 2.0 та 4.0 мас.ч. на 100 мас.ч. комбінації ізопренових каучуків.

Оцінювання технологічних характеристик гумових сумішей і гум в оптимальній вулканізації здійснено у відповідності до діючих міжнародних стандартів та актуальних методик [13–15]. Визначення реологічних, вулканізаційних, динамічних і релаксаційних властивостей еластомерних композицій за

міжнародними стандартами DIN 53 529, ASTM D 6204, ASTM D 6601, ISO 13145 виконано з застосуванням безроторного реометра MDR 3000 Professional виробництва компанії Mon Tech з використанням програмного забезпечення Mon Control.

Результати та їх обговорення

Дослідження еластомерних композицій для виготовлення боковини сільськогосподарських шин. Боковина шини – це зовнішня частина покриття, яка являє собою відносно тонкий шар еластичної гуми, яка є продовженням протектора на бокових стінках каркасу. Даний конструкційний елемент оберігає бокову частину каркасу від пошкоджень та вологи. Боковина має бути стійкою до багаторазових деформацій та впливу погодних умов [16].

З метою захисту гум від негативного атмосферного впливу, теплового і теплоозонного старіння та в якості пластифікаторів-пом'якшувачів гум до їх складу вводять мінеральні оливи та воски різного фізико-хімічного складу [17; 18]. Механізм дії восків у загальному вигляді зводиться до утворення на поверхні гуми захисного шару, який є бар'єром на шляху озону до гуми. Міграція восків на поверхню гум пов'язана з тим, що при охолодженні гум після вулканізації, введений у гумову суміш віск утворює пересичений розчин, з якого в подальшому відбувається кристалізація, отже, основними параметрами, які визначають інтенсивність міграції восків, є розчинність та швидкість їх дифузії в гумі [18].

Хімічний склад ЖВФ, визначений з допомогою ІЧ-спектроскопії [10], підтвердив наявність у складі фракції суміші естерів високомолекулярних аліфатичних одно- та двоатомних спиртів і ненасичених жирних кислот, які являють собою воски, тому подальші дослідження присвячені оцінці можливості заміни промислово використовуваного захисного воску ЗВС на ЖВФ-100. Вміст досліджуваних добавок в еластомерних композиціях для виготовлення боковини сільськогосподарських шин наведено у таблиці 1.

Аналіз технологічних властивостей гумових сумішей (табл. 2) показав, що при використанні ЖВФ-100 індивідуально або додатково до воску ЗВС простежується тенденція підвищення пластичності сумішей на фоні зниження еластичного відновлення, отже, ЖВФ-100 має певну пластифікуючу дію.

Content of the studied additives in elastomeric compositions to manufacture a tyre sidewall

Таблиця 1

Вміст досліджуваних добавок в еластомерних композиціях для виготовлення боковини шин

Найменування досліджуваних добавок	Дозування, мас.ч.			
	0	2.0	0	2.0
Віск ЗВС	0	2.0	0	2.0
ЖВФ-100	0	0	2.0	2.0

Підтверджений позитивний вплив ЖВФ-100 на когезійну міцність гумових сумішей, що було встановлено раніше [11], зокрема, у порівнянні з гумовою сумішшю без добавок, індивідуальне введення ЖВФ-100 дозволяє підвищити когезійну міцність на 20 % та на

30 % – за умови спільного використання воску ЗВС та ЖВФ-100. Синергічний ефект бінарної композиції воску ЗВС та ЖВФ-100 по збільшенню когезійної міцності складає 15 % порівняно з індивідуальним воском ЗВС.

Table 2

Technological properties of the investigated rubber compounds

Таблиця 2

Технологічні властивості досліджуваних гумових сумішей

Найменування показника	Тип досліджуваної добавки			
	Без добавок	Віск ЗВС	ЖВФ-100	Віск ЗВС + ЖВФ-100
Пластичність, ум.од.	0.37	0.38	0,39	0,38
Еластичне відновлення, мм	0.60	0.60	0,50	0,50
Когезійна міцність, МПа	0.20	0.22	0,24	0,26

Процес сірчаної вулканізації досліджуваних еластомерних композицій представлений реокінетичними кривими, які мають S-подібний характер з вираженим індукційним періодом та широким плато вулканізації (рис. 1а), що особливо актуально для товстостінних виробів, зокрема покришок. В індукційному періоді індивідуальне введення у композицію ЖВФ-100 ініціює початок вулканізації, тобто інтенсифікує процес гелеутворення, а в подальшому і процес утворення дійсного агента вулканізації. Підвищена інтенсивність відображена нахилом кінетичної кривої у головному періоді. Встановлено, що з

початкового моменту вулканізації і до моменту утворення 70 % поперечних зв'язків композиціям з ЖВФ-100 характерний мінімальний час досягнення максимальної швидкості вулканізації, що продемонстровано швидкісними кривими (рис. 1б). Зокрема, у порівнянні з композицією без досліджуваних добавок індивідуальне використання ЖВФ-100 дозволяє інтенсифікувати процес вулканізації майже на 20 %. Додаткове введення у суміш ЖВФ-100 до воску ЗВС також дозволяє підвищити швидкість вулканізації у порівнянні з композицією, що містить лише віск ЗВС.

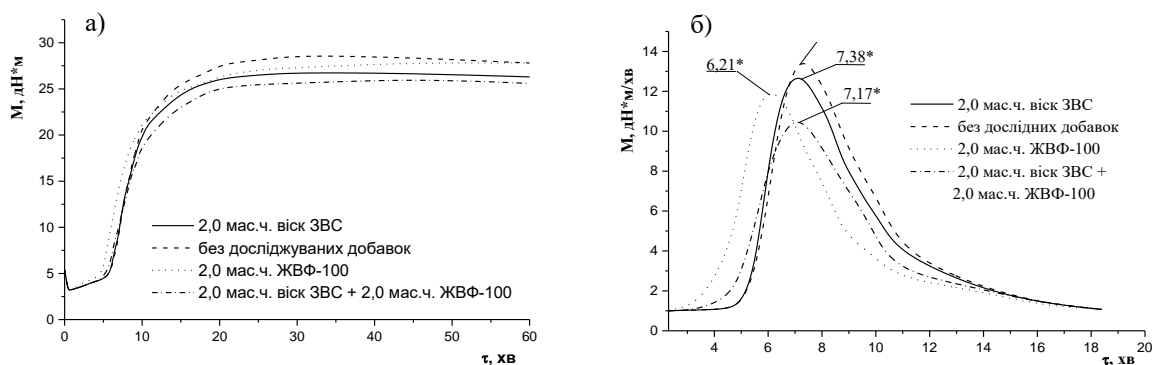


Fig. 1. Rheokinetic curves at 155 °C for sulphur vulcanisation (change of torque (a) and cross-linking speed (b) by time) of elastomer compositions to manufacture a tyre sidewall with various investigated additives (* - time to maximum vulcanisation rate)

Рис. 1. Реокінетичні криві сірчаної вулканізації за температури 155 °C (зміна крутного моменту (а) та швидкості зшивання (б) у часі) еластомерних композицій для виготовлення боковини шин з різними досліджуваними добавками (* - час досягнення максимальної швидкості вулканізації)

За подальшої вулканізації від 70 % утворення поперечних зв'язків до оптимуму вулканізації швидкість зшивання композиції з індивідуальною ЖВФ-100 та бінарною системою (віск ЗВС + ЖВФ-100) знижується зі зменшенням максимального моменту крутіння. Тенденція двостадійного протікання процесу прискореної сірчаної вулканізації за наявності ЖВФ була нами встановлена і при дослідженні модельних наповнених та ненаповнених еластомерних композицій на основі дієнових каучуків [10]. Використання бінарної системи віск ЗВС та ЖВФ-100 призводить до негативного впливу на максимальний момент крутіння та відносний ступінь зшивання, аналогічно до комбінації ЖВФ та мастила Nyltex 4700 [11].

Отже, аналіз кінетики вулканізації дозволяє зробити припущення, що ЖВФ-100 впливає на розподіл компонентів вулканізувальної групи в об'ємі полімерної матриці, що в подальшому пришвидшує гелеутворення та утворення дійсного агенту вулканізації. У головному періоді ЖВФ-100 працює як каталізатор міжфазних реакцій, ймовірно, реакції прискорювача зі складниками ЖВФ частково з утворенням достатньо термостабільних полісульфідів, які

і уповільнюють утворення зшивок на другому етапі головного періоду вулканізації, зменшуючи відносний ступінь зшивання [10]. Отже, ЖВФ-100 впливає на процес формування сітчастої структури вулканізату та природу поперечних зв'язків, що утворюються при вулканізації.

Скорочена тривалість гелеутворення при нагріванні гумової суміші з ЖВФ-100 перед початком безпосередньої вулканізації не дозволяє суттєво покращити диспергування технічного вуглецю в еластомерній матриці (порівняно з воском ЗВС), що продемонстровано показником комплексного динамічного модуля ($\Delta G'$), який кількісно характеризує ефект Пейна [19] (рис. 2). Але використання в еластомерній композиції бінарної системи воску ЗВС та ЖВФ-100 супроводжується зниженням $\Delta G'$ (як за 3 хв, так і за 5 хв випробувань) в середньому на 15 %, тобто за рахунок синергійного ефекту покращується якість гомогенізації наповнювача в каучуковому середовищі, відповідно, збільшується поверхня контакту наповнювача з еластомером і підвищується сила їх взаємодії, що, в свою чергу, в подальшому зменшує гістерезис гуми та, відповідно, забезпечує цілісність шини.

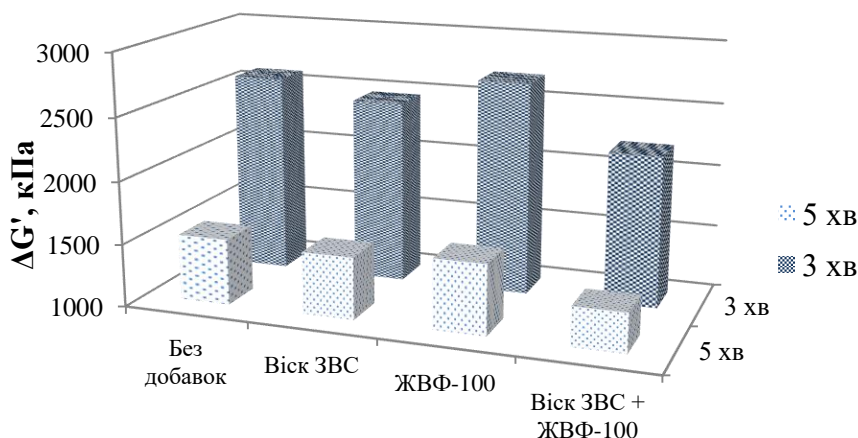


Fig. 2. Diagram of the complex dynamic modulus of elastomer compositions to manufacture a tyre sidewall with various investigated additives

Рис. 2. Діаграма зміни комплексного динамічного модуля еластомерних композицій для виготовлення боковини шин з різними досліджуваними добавками

Пластифікуюча дія комбінації сполук (віск ЗВС + ЖВФ-100) та індивідуально воску ЗВС відображається і у зниженні (на 17 % та 11 % відповідно) показника умовного напруження при 300 % подовженні (f_{300}) досліджуваних гум, на відміну від гуми без добавок (рис. 3).

Умовна міцність при розтягуванні (f_p) гум з використанням усіх восковмісних сполук знижується у межах 10 %, а умовне подовження при розриві гум (ϵ) підвищується у подібних межах.

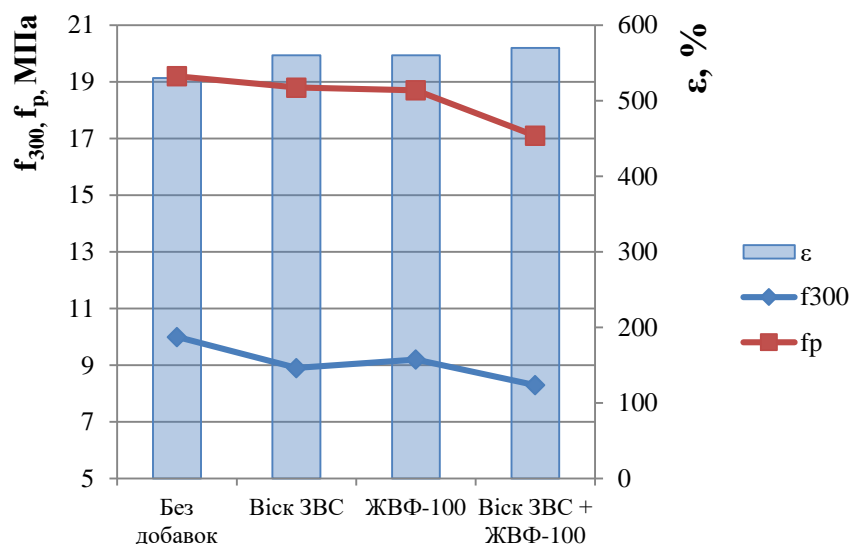


Fig. 3. Stress-strain properties (f_{300} – engineering stress at 300% elongation, f_p – nominal tensile strength, ϵ – breaking elongation) of rubbers to manufacture a tyre sidewall with various investigated additives (normal test conditions)

Рис. 3. Фізико-механічні характеристики (f_{300} – умовне напруження при подовженні 300 %, f_p – умовна міцність при розтягуванні, ϵ – відносне подовження при розриві) гум для виготовлення боковини шин з різними досліджуваними добавками (нормальні умови випробувань)

Під дією підвищених температур у каучуках відбувається розрив вуглець-вуглецевих зв'язків у ланцюзі або відрив водню від СН-групи, що супроводжується утворенням вільних радикалів. У результаті цих процесів протікає деструкція макромолекул, відбувається виділення рідких та газоподібних продуктів, мономерів, олігомерів. Можливе також спонтанне зшивання макромолекул за рахунок взаємодії полімерних радикалів та утворення розгалужених та зшитих структур [20]. Усі ці процеси можуть спричинити погіршення експлуатаційних властивостей еластомерних композицій, тому важливим є аналіз властивостей гум після дії на них підвищених температур [21]. Ці негативні зміни можна відтермінувати, але не повністю уникнути, використовуючи стабілізатори [22]. Стабілізатори – це хімічні сполуки, які інгібують деградаційні процеси в полімерах [23]. Кількісною характеристикою теплостійкості є коефіцієнт теплостійкості (коефіцієнт старіння), під яким розуміють відношення показників будь-яких фізико-механічних властивостей гум після старіння до ідентичних показників до старіння.

Як видно з рисунку 4, після витримки в термостаті за 100°C гуми з ЖВФ-100 за

такими фізико-механічними властивостями, як умовна міцність при розтягуванні та відносне подовження при розриві, не поступаються гумам з промисловим захисним воском ЗВС. Найбільш якісно восковмісні сполуки працюють як протистарювачі за тривалості випробування 12 годин, зокрема коефіцієнт теплостійкості за умовною міцністю при розтягуванні (K_{fp}) гум з індивідуальним вмістом ЖВФ-100 та воском ЗВС вищий, ніж гум без добавок, на 25 % та 21 % відповідно. Коефіцієнт теплостійкості за відносним подовженням при розриві (K_ϵ) гум з індивідуальним вмістом ЖВФ-100 та воском ЗВС вищий, ніж гум без добавок, на 14 % та 17 % відповідно. Ефект від використання восковмісних сполук наочно вагомий за міцносними властивостями гум. За максимальної тривалості експерименту (96 годин) лише ЖВФ-100 зберігає свою ефективність і, в порівнянні з гумою без добавок, K_{fp} гум з ЖВФ-100 вищий на 21 %, а K_ϵ – на 14 %, тоді як K_{fp} гум з воском ЗВС вищий на 11 %, а K_ϵ – на 2 %. Комбінація досліджуваних сполук (віск ЗВС + ЖВФ-100) за обома показниками теплостійкості не має позитивного впливу, тобто спостерігається ефект антагонізму.

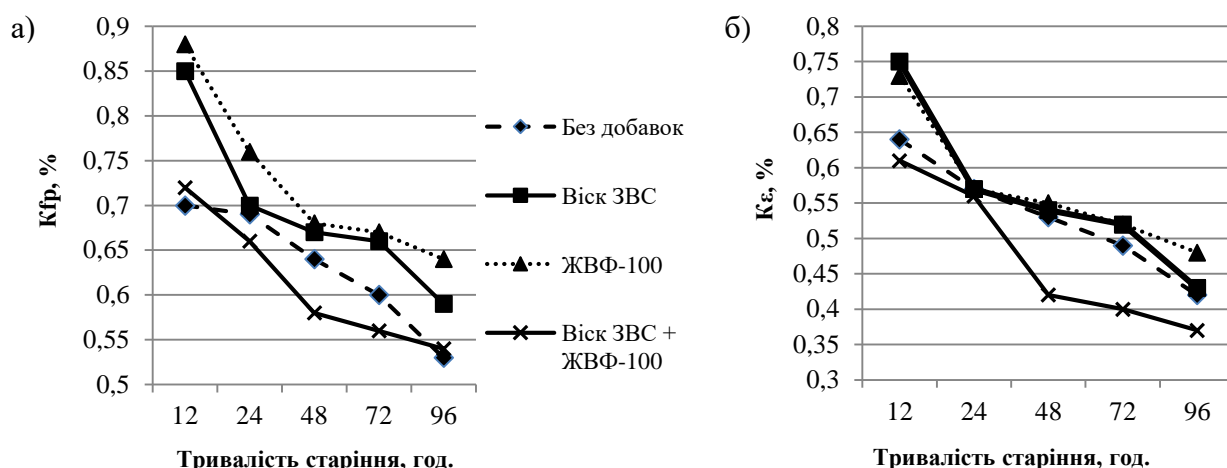


Fig. 4. The change of heat-stability coefficient (100 °C) by physical and mechanical parameters (a – fp, b – ε) depending with test duration of rubbers to manufacture a tyre sidewall with various investigated additives
Рис. 4. Зміна коефіцієнту теплостійкості (100 °C) за фізико-механічними показниками (a – f_p та б – ε) в залежності від тривалості випробування гум для виготовлення боковини шин з різними досліджуваними добавками

Аналіз результатів дослідження стійкості гум до озонного старіння (табл. 3) показав, що на відміну від промислового воску ЗВС, який у своєму складі містить антиокиснювальну присадку, індивідуально ЖВФ-100 не працює як антиозонантна добавка. Навпаки, озоностійкість гум з ЖВФ-100 знижується, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням числа подвійних хімічних зв'язків у поверхневому шарі гуми за рахунок наявності ненасичених вуглеводнів у складі ЖВФ-100, які були виявлені методом ІЧ-спектроскопії [10]. Показано, що використання комбінації досліджуваних сполук має позитивний вплив

на стійкість гум до озонного старіння, а саме, у порівнянні з гумами без добавок підвищується умовна міцність при розтягуванні в 1.8 рази, а відносно подовження при розриві – в 1.7 рази. Коефіцієнт стійкості до озонного старіння гум з комбінацією воску ЗВС + ЖВФ-100 за показником умовної міцності при розтягуванні навіть вищий, ніж у гум з індивідуальним воском ЗВС. Отже, наявність антиокиснювальної присадки у складі ЗВС забезпечує достатню стійкість до озонного старіння гум навіть при вмісті ЖВФ-100.

Table 3

The ozone aging (static test: $O_3 = (5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ tr; $\epsilon_{static} = 10\%$; $t = 50^\circ C$; $\tau = 24$ h) of rubbers to manufacture a tyre sidewall

Таблиця 3

Стійкість гум для виготовлення боковини шин до озонного старіння в статичних умовах ($O_3 = (5 \pm 0,5) \times 10^{-5}$ об.; $\epsilon_{стар} = 10\%$; $t = 50^\circ C$; $\tau = 24$ год)

Найменування показника	Тип досліджуваної добавки			
	Без добавок	Віск ЗВС	ЖВФ-100	Віск ЗВС + ЖВФ-100
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	8.8 / 0.46*	16.9 / 0.90*	4.0 / 0.21*	15.9 / 0.93*
Відносне подовження при розриві, %	300 / 0.57*	520 / 0.93*	280 / 0.50*	500 / 0.88*
Час до появи тріщин, год	Перші тріщини з'явилися через 3 години, розростання тріщин через 7 годин з обох сторін	Зразки знято без тріщин	Тріщини через 5 годин	Зразки знято без тріщин

* - значення зміни коефіцієнта стійкості гум до озонного старіння в статичних умовах

Динамічні властивості гум для виготовлення боковини шин є одними з пріоритетних характеристик якісної експлуатації готових виробів [24]. Використання ЖВФ-100 у складі гум приводить до незначного зниження тангенса кута динамічних втрат при деформації (табл.

4), що характеризує долю енергії, яка розсіюється зразком гуми, відповідно, зразок менше нагрівається, що корелює з показником теплоутворення за Гудріч. Зміна зазначених показників підтверджує раніше отримані нами дані по впливу ЖВФ-100 на динамічні характеристики наповнених

модельних еластомерних композицій на основі каучуку СКМС-30 АРК [10], зокрема різні види утомної витривалості. Використання індивідуальної добавки ЖВФ-100 дозволяє підвищити утомну витривалість гуми багаторазовому розтягуванню при 100% подовженні (за нормальних умов випробувань) в 1.5 рази, порівняно з гумою без добавок, виходячи на рівень показників гуми з воском ЗВС (в 1.6 рази). Після старіння за цим показником гума з ЖВФ-100 має перевагу над гумою з воском ЗВС, підвищуючи значення в 1.34 рази, натомість віск ЗВС підвищує утомну витривалість гуми багаторазовому розтягуванню в 1.27 рази. Комбінація досліджуваних сполук також має позитивний вплив на дану характеристику зносостійкості, але не досягає рівня показників гум з індивідуальними восковмісними сполуками. Аналогічна залежність дії досліджуваних добавок

простежується у зміні показників утомної витривалості при багаторазовому повздовжньому згинанні. Найвагомий ефект від впливу ЖВФ-100 на дану характеристику зафіксовано після старіння, а саме використання ЖВФ-100 як індивідуальної добавки, підвищує значення утомної витривалості при багаторазовому повздовжньому згинанні в 1.4–1.6 рази, при використанні комбінації ЖВФ-100 з воском ЗВС – в 1.3–1.4 рази, тоді як індивідуальне застосування воску ЗВС – в 1.2–1.3 рази. Тобто, досліджувані восковмісні добавки, зокрема ЖВФ-100, блокують частину хімічних реакцій, які відбуваються за підвищених температур, розблоковуючи структуру гуми та підвищуючи її утомну витривалість. Таким чином, добавка ЖВФ-100 виконує функції стабілізатора для захисту гуми від старіння, а саме противтомлювача та інгібітора термічної деструкції.

Table 4

Dynamic properties of rubbers to manufacture a tyre sidewall

Таблиця 4

Динамічні характеристики гум для виготовлення боковини шин

Найменування показника	Тип досліджуваної добавки			
	Без добавок	Віск ЗВС	ЖВФ-100	Віск ЗВС + ЖВФ-100
Тангенс кута динамічних втрат при деформації 10 % (60 °C, 1 Гц)	0.238	0.220	0.219	0.227
Теплоутворення за Гудріч, °C	26	24	24	25
Утомна витривалість гуми багаторазовому розтягуванню при 100 % подовженні (250 цикл./хв), цикли				
- за нормальних умов	302708	454750	469167	337917
- після старіння 120 °C × 12 год	11833	15000	15850	14167
Утомна витривалість при багаторазовому повздовжньому згинанні, цикли				
- за нормальних умов				
видимі до 12 мм	111000 207000	172000 287500	165000 275000	128000 207000
- після старіння 120 °C × 12 год				
видимі до 12 мм	10000 33000	13000 40500	15500 44500	14000 43500

Аналіз загального комплексу фізико-механічних властивостей досліджуваних гум показав, що введення ЖВФ-100 дозволяє сформувати вулканізаційні зв'язки особливої природи, які мають знижену інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в еластомерній матриці, й, відповідно, зменшене внутрішнє тертя, що відображено тенденцією зниження умовної міцності при розтягуванні (за нормальних умов випробувань) та вагомим підвищенням утомної витривалості гум. ЖВФ-100 забезпечує стійкість гуми до теплового старіння навіть за тривалих випробувань, але

за рахунок вмісту у своєму складі ненасичених вуглеводнів не забезпечує гумам озонний захист.

Отже, регенований відхід виробництва соняшникової олії – жиро-, восковмісна фракція ЖВФ-100 у складі еластомерної композиції для виготовлення боковини шин – має певну пластифікуючу дію; забезпечує процес сірчаної вулканізації з двостадійним механізмом протікання та вираженою інтенсифікацією процесу гелеутворення та формування дійсного агенту вулканізації; може бути рекомендована як цільова добавка

для захисту гум від теплового старіння. Для використання у якості антиозонанту до складу ЖВФ-100 слід ввести антиокиснювальну присадку або застосовувати у складі гуми комбіновану систему з інгібітором озонного старіння, що широко представлено у літературних джерелах [13–16].

Дослідження еластомерних композицій для виготовлення брекеру легкових шин

Брекер збільшує міцність зв'язку протектора з каркасом і знижує напруження, що виникають у зоні бігової частини шини під дією внутрішнього тиску та концентрованих навантажень. Головне призначення брекера – захист каркаса від різких ударних навантажень, а також підвищення механічної міцності пневматичної шини [16; 25]. Брекерні гуми повинні мати високу витривалість при багаторазових деформаціях і низькі гістерезисні втрати, зберігати свої властивості за високих температур, тобто мати значну температуростійкість, високий опір тепловому старінню, а також забезпечувати високу міцність зв'язку між шарами.

Для забезпечення можливості формування оптимального загального комплексу

властивостей еластомерних композицій брекерного типу на основі комбінації ізопренових каучуків запропоновано додаткове введення 2.0 мас.ч. та 4.0 мас.ч. жиро-, восковмісної фракції ЖВФ-100.

Аналіз пласто-еластичних характеристик досліджуваних гумових сумішей не показав істотного впливу на пластичність та еластичне відновлення композицій, які змінюються у межах 5 %. У відповідності до конструкції шини брекерна гумова суміш повинна мати високу міцність зв'язку з протекторною та каркасною гумовими сумішами, тому особливу увагу слід приділяти когезійній міцності та клейкості еластомерних композицій. Як і в попередньому блоці випробувань, введення ЖВФ-100 мають позитивний вплив на когезійну міцність. Встановлено, що ЖВФ-100, змінюючи міцність зв'язку в середині гумової суміші, а саме, підвищуючи когезійну міцність на 13 % та 25 % відповідно, при збільшенні дозування досліджуваної добавки з 2.0 мас.ч. до 4.0 мас.ч., впливає і на формування зовнішніх зв'язків між різними матеріалами – її клейкість (рис. 5).

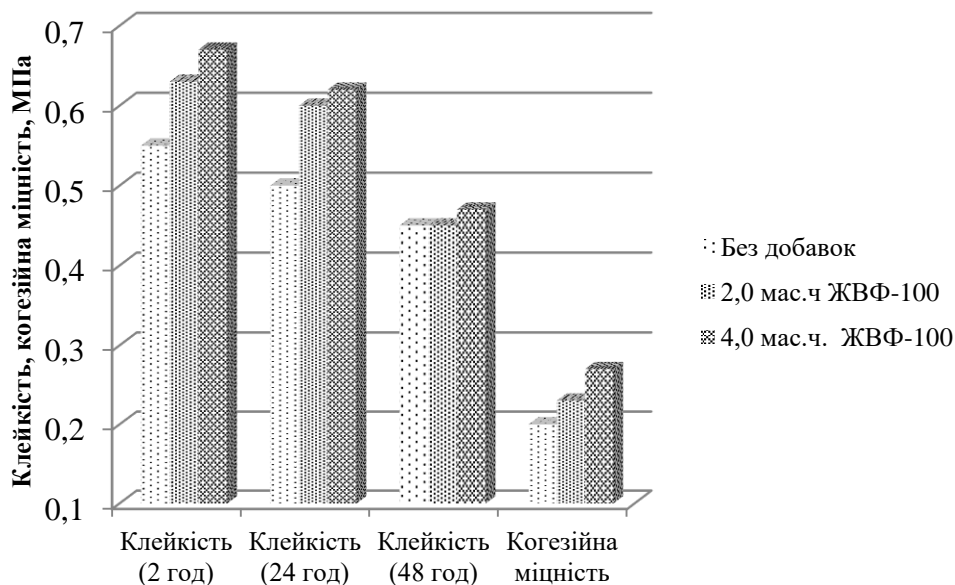


Fig. 5. Technological (adhesive) properties of the breker-type rubber compounds (tackiness, cohesive strength) with the OWF-100 extra adding

Рис. 5. Технологічні (адгезійні) властивості гумових сумішей (клейкість, когезійна міцність) брекерного типу з додатковим введенням ЖВФ-100

Після 2 годин витримки клейкість гумових сумішей з ЖВФ-100 перевищує серійну гумову суміш на 13 % та 18 %, після 24 годин випробувань перевага складає близько 30 %.

Зі збільшенням тривалості випробування до 48 годин клейкість гумових сумішей з ЖВФ-100 зменшується, наближаючись до серійної гумової суміші без досліджуваних добавок.

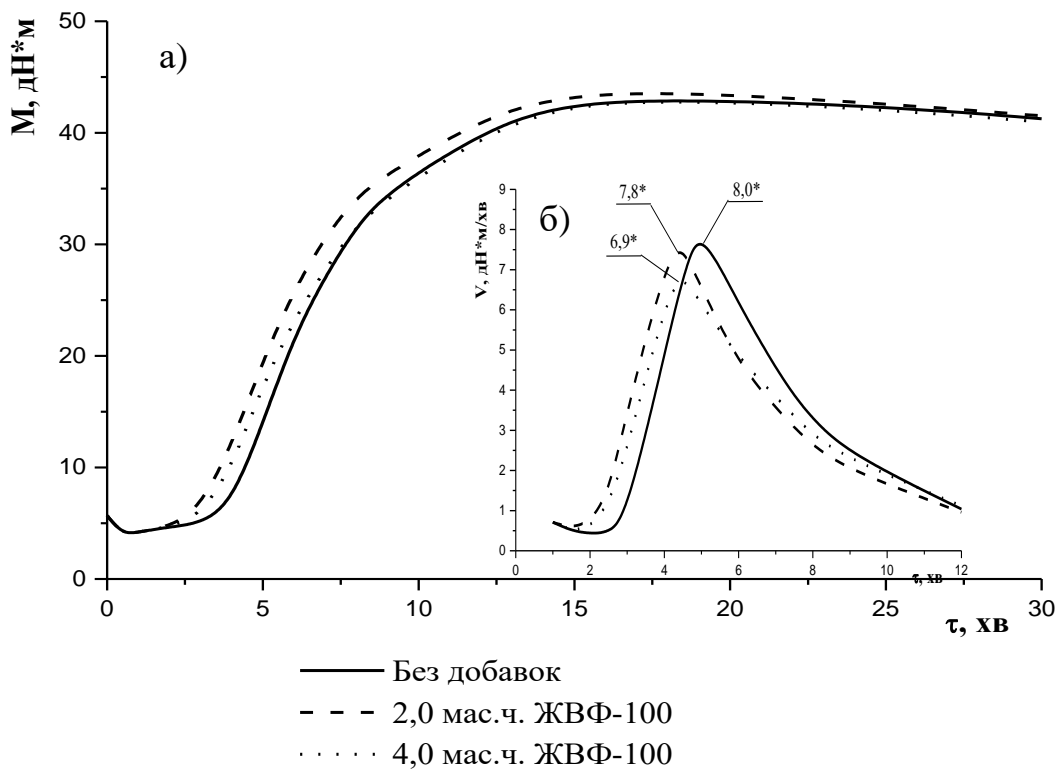


Fig. 6. Rheokinetic curves at 155 °C for sulphur vulcanisation (change of torque (a) and cross-linking speed (b) by time) of elastomer compositions to manufacture breakers with the OWF-100 extra adding (* - time to maximum vulcanisation rate)

Рис. 6. Реокінетичні криві сірчаної вулканізації за температури 155 °C (зміна крутного моменту (а) та швидкості зшивання (б) у часі) еластомерних композицій для виготовлення брекера шин з додатковим введенням ЖВФ-100 (* - час досягнення максимальної швидкості вулканізації)

Введення ЖВФ-100 до складу еластомерної композиції брекерного типу не змінює характеру процесу сірчаної вулканізації (рис. 6 а). Але, як було встановлено раніше, спостерігається інтенсифікація процесу зшивання за рахунок зменшення часу початку вулканізації та скорочення часу досягнення максимальної швидкості вулканізації (рис. 6 б). Збільшення концентрації досліджуваної добавки супроводжується зниженням максимальної швидкості вулканізації при скороченні часу її досягнення у порівнянні з композицією без досліджуваних добавок. Композиції з вмістом 2.0 мас.ч. ЖВФ-100 притаманне збереження пришвидшеного процесу вулканізації.

Позитивний вплив додаткове введення ЖВФ-100 має на динаміку зміни коефіцієнтів теплостійкості за фізико-механічними властивостями (рис. 7). Зокрема, за умови

різної тривалості випробувань коефіцієнти теплостійкості за показником умовної міцності при розтягуванні (рис. 7 а) гум з 2.0 мас.ч. ЖВФ-100 перевищують гуми без досліджуваних добавок на 11-15 %, а гум з 4.0 мас.ч. ЖВФ-100 – на 3-17 % відповідно. Коефіцієнти теплостійкості за показником відносного подовження (рис. 7 б) гум з вмістом як 2.0 мас.ч., так і 4.0 мас.ч., вищі, ніж у гум без досліджуваних добавок в середньому на 5-25 %. Отже, додаткове введення ЖВФ-100 дозволяє зберегти пружньо-міцносні властивості гум в процесі тривалого теплового старіння. Важливим для брекерних гум даної легкової шини є збереження відносного подовження через те, що даний шар знаходиться між різномодульними матеріалами – металокордом і гумою каркасного шару.

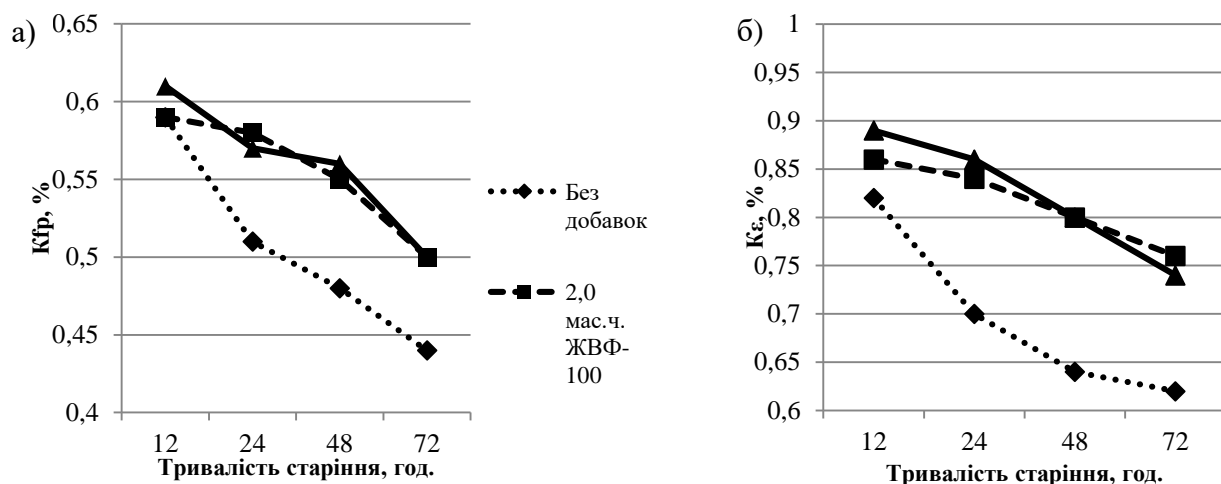


Fig. 7. The change of heat-stability coefficient (100 °C) by physical and mechanical parameters (a – f_r , b – ϵ) depending with test duration of rubbers to manufacture breakers with the OWF-100 extra adding

Рис. 7. Зміна коефіцієнту теплостійкості (100 °C) за фізико-механічними показниками (a – f_r та б – ϵ) в залежності від тривалості випробування гум для виготовлення брекеру шин з додатковим введенням ЖВФ-100

Одним з ключових параметрів гум брекерного типу є комплекс динамічних властивостей. Встановлено, що за нормальних умов випробувань додаткове введення 2.0 мас.ч. ЖВФ-100 майже не має впливу на утомну витривалість гуми при багаторазовому розтягуванні та багаторазовому повздожньому згинанні (рис. 8). Збільшення дозування ЖВФ-100 до 4.0 мас.ч. супроводжується зниженням утомної витривалості гуми за нормальних умов випробування та після старіння. Використання саме 2.0 мас.ч. ЖВФ-100 дозволяє забезпечити часткове підвищення показників утомної витривалості після старіння у порівнянні з гумою без

досліджуваних добавок. Слід відмітити, що коефіцієнт збереження утомної витривалості ($\Delta = \frac{\text{значення показника після старіння}}{\text{значення показника до старіння}} * 100\%$) при багаторазовому розтягуванні після старіння гум з 2.0 мас.ч. ЖВФ складає 32 %, а гум без досліджуваних добавок та вмістом 4.0 мас.ч. ЖВФ-100 – не перевищує 28 % (рис. 8 а). Водночас, за менших значень утомної витривалості при багаторазовому повздожньому згинанні гум з 4.0 мас.ч. ЖВФ-100, коефіцієнт збереження даного показника цієї гуми найвищий і складає 23 % у порівнянні з гумою з 2.0 мас.ч. ЖВФ-100 – 23 % та гумою без досліджуваних добавок – 19.5 % (рис. 8 б).

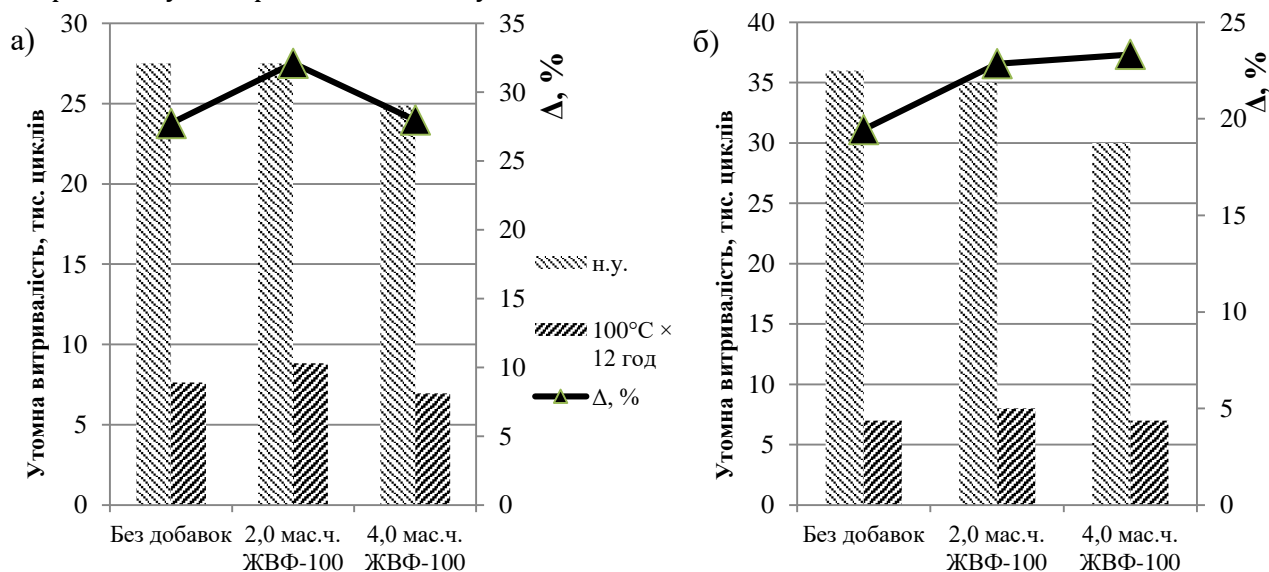


Fig. 8. Fatigue life of rubbers with the OWF-100: a) multiple tensile at 150 % elongation (250 cyc/min); b) multiple kinking test

Рис. 8. Утомна витривалість гум з вмістом ЖВФ-100: а) при багаторазовому розтягуванні при 150 % подовження (250 цикл./хв); б) при багаторазовому повздожньому згинанні

Отже, у складі еластомерних композицій брекерного типу на основі комбінації ізопренових каучуків жиро-, восковмісна фракція ЖВФ-100, ймовірно, за рахунок власного багатокомпонентного хімічного складу виявляє функції технологічної добавки [26], яка збільшує клейкість та когезійну міцність гумових сумішей в середньому на 20 % зі збереженням їх пласто-еластичних характеристик. Виявлений позитивний вплив ЖВФ-100 як стабілізатора термічного старіння, який дозволяє зберегти пружньо-міцнісні характеристики гум та динамічні властивості, що продемонстровано збільшенням коефіцієнтів теплостійкості та коефіцієнтів збереження утомної витривалості до 32 %. Оптимальним дозуванням ЖВФ-100 є 2.0 мас.ч. на 100.0 мас.ч. комбінації ізопренових каучуків у складі еластомерних композицій для виготовлення брекера легкових шин.

Висновки

В аспекті посиленої уваги європейських країн до екології та економічної стабільності, впровадження суворих екологічних вимог і стандартів для промислових процесів та матеріалів, в Україні особливий інтерес викликає можливість використання у якості екологічно безпечних інгредієнтів еластомерних композицій відходів виробництва соняшникової олії, що відповідає світовим вимогам та забезпечує

зниження негативного впливу виробництва на довкілля.

Композиційна біодобавка жиро-, восковмісна фракція (ЖВФ-100), отримана при регенерації відпрацьованого фільтрувального порошку з виробництва соняшникової олії ПРАТ «Олейна» у складі промислових еластомерних композицій, використовуваних для виготовлення боковини на основі комбінації каучуків СКІ-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 та брекера шин на основі ізопренових каучуків НК та СКІ-3, може бути рекомендована у якості поліфункціональної добавки, яка має три основні позитивні напрямки впливу: 1) технологічна добавка, яка підвищує до 20 % адгезійні властивості гумових сумішей (клейкість та когезійну міцність); 2) стабілізатор термічної деструкції, що дозволяє на чверть зберегти пружньо-міцнісні властивості гум; 3) противтомлювач з 30 %-вою ефективністю. В результаті використання досліджувана добавка дозволить збільшити експлуатаційну довговічність шин.

Подяка

Автори щиро вдячні співробітникам рецептурно-технологічного відділу ТОВ «РОСАВА ТАЙЕРС» (м. Біла Церква, Україна) за допомогу у виконанні експериментальних досліджень.

References

- [1] Dick, J. S. (2020). *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. 3rd Ed. Munich, Germany: Hanser Publications. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01398-8>
- [2] Mahdi, R. A., Abd-Ali, N. K. (2022) Investigation of mechanical behavior of industrial waste reinforced rubber composites. *2-nd International Conference on Engineering and Advanced Technology (ICEAT 2022), Turkey*, 2787(1), 288–296. <https://doi.org/10.1063/5.0148055>
- [3] Melnik, L. G. (2006). *Ecological economy*. Sumy, Ukraine: University book. (in Ukrainian).
- [4] Alarifi, I. M. (2023). A comprehensive review on advancements of elastomers for engineering applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 6(4), 451–464. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.05.001>
- [5] Enrique, M.-F., Dunford, N. T., Salas, J. J. (Eds.) (2015). *Sunflower: Chemistry, Production, Processing, and Utilization*. Illinois, United States of America: AOCSS Press.
- [6] Zashchepkina, N. M., Markin, M. O., Taranov, V. V., Nakonechnyi, O. A. (2019). Modern techniques of sunflower oil expertise in the technological process of winterization. *Applied questions of mathematical modelling*, 2(1), 53–65. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32782/2618-0340-2019-3-4>
- [7] Sumets, A. (2016). Disposal of industrial waste enterprises of oil and fat industry: need and opportunities. *Agricultural and Resource Economics: International Scientific E-Journal*, 2(1), 132–141. <https://doi.org/10.51599/are.2016.02.01.10>
- [8] Starostina, I. V., Porozhnyuk, E. V., Stolyarov, D. V. (2019). The processing of kieselguhr sludge with obtaining a new end product as reserve for reducing resources consumption of vegetable oil manufacture. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 791, 791–799. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/791/1/012075>
- [9] Ovcharov, V.I., Myronyuk, A.V., Sokolova, L.A., Sukha, I.V. (2020). The use of the adsorbent for cleaning of sunflower oil as a filler for elastomeric compositions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 53–62. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62>
- [10] Sokolova, L.A., Sukha, I.V., Panfilova, O.A., Ovcharov, V.I. (2023). Evaluation of the possibility of using regenerating oil and fat industry waste in elastomeric compound. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 89–99. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-89-99>

- [11] Sokolova, L., Daliba, O., Sukha, I., Skrypkina, M., Ovcharov, V. (2023). Formation of elastomeric composition properties in the presence of bioingredient. *Chem. Chem. Technol.*, 17(1), 88–100. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.088>
- [12] Carelli, A. A., Frizzera, L. M., Forbito, P. R., Crapiste, G. H. (2002) Wax Composition of Sunflower Seed Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(8), 763–768. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0556-9>
- [13] Cheremisinoff, N. P.; Cheremisinoff, P. N. (2019) *Elastomer Technology Handbook*. 1st Ed. Boca Ration, United States of America: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780138758851>
- [14] Ovcharov, V.I., Burmistr, M.V., Tyutin, V.A., Verbas, V. V., Smirnov, A. G., Naumenko, A. P. (2001). [*Properties of rubber compounds and rubbers: evaluation, control, stabilization*]. Moskow, Russian Federation: Izd. dom «SANT-TM». (in Russian).
- [15] Bhowmick, A. K. (2019). *Current Topics in Elastomers Research*. 1st Ed. Boca Ration, United States of America: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420007183>
- [16] Rodgers, B. (2020). *Tire Engineering: An Introduction*. 1st Ed. Boca Ration, United States of America: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003022961>
- [17] Scarton, C. T., Guerra, N. B., Giovanela, M., Moresco, S., Crespo, J. S. (2021). Evaluation of natural and epoxidized vegetable oil in elastomeric compositions for tread rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 54(2). <https://doi.org/10.1177/00952443211038655>
- [18] Sharj-Sharifi, M., Taghvaei, S., Motiee, F. (2020). The effect of protecting waxes on staining antidegradant performance in tyre sidewall formulation. *Journal of Rubber Research*, 23(1), 111–124. <https://doi.org/10.1007/s42464-020-00042-y>
- [19] Herd, C., Edwards, C., Curtis, J., Crossley, S., Schomberg, K. C., Gross, T., Steinhauser, N., Kloppenberg, H., Hardy, D., Lucassen, A. (2012). Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction. *European Patent No. 2470604 (A2)*.
- [20] Brown, R. (2018). *Physical Test Methods for Elastomers*. Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-66727-0>
- [21] Carpenedo, G. A., Guerra, N. B., Paoli, M. A., Crespo, J. S. (2022). Evaluation of lignin as stabilizer in vulcanized natural rubber formulations. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 32(3). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20220077>
- [22] Kaiser, S., Rabbani, R., Ahmed, R., Kaiser, S. (2021). Temperature dependent mechanical properties of natural and synthetic rubber in practical structures. *Acta Mechanica Slovaca*, 25(3), 6–14. <https://doi.org/10.21496/ams.2021.031>
- [23] Tomazi, R. C., Guerra, N. B., Giovanela, M., Moresco, S. (2023) Evaluation of vulcanization systems in natural rubber elastomeric tire sidewall compositions with lignin as a stabilizing agent. *Polymer Bulletin*, 80(8), 8977–8994. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04485-8>
- [24] Carpenedo, G. A., Demori, R., Carl, L. N., Giovanela, M., Paoli, M. A., Crespo, J. S. (2020). Evaluation of stabilizing additives content in the mechanical properties of elastomeric compositions subject to environmental and accelerated aging. *Materials Research*, 23(5). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0139>
- [25] Duan, H., Duan, X., Miao, X., Cheng, H., Liang, C., Zhao, G., Liu, Y., Cheng S. (2024). Synergistically improving mechanical properties and lowering build-up heat in natural rubber tires through nano-zinc oxide on graphene oxide and strong cross-linked interfaces derived from thiol-ene click reaction. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7(1). <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00817-y>
- [26] Sisanth, K. S., Thomas, M. G., Abraham, J., Thomas, S. (2017). General introduction to rubber compounding. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 39, 1–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2>