

Г. В. Сакалова^{1, 2}
 Р. Д. Крикливий²
 І. А. Трач¹

ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА КАУЧУКІВ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Розглянуто питання підвищення рівня екологічної безпеки очищення стічних вод промислового виробництва від іонів важких металів шляхом використання природного та модифікованого бентоніту.

Проведено дослідження використання відпрацьованого бентоніту в процесах наповнення полімерів.

Метою роботи є дослідження впливу наповнювачів на хід зшивання та функціональні властивості вулканізованих еластомірних сумішей. Випробувані композиції включали хлоропреновий каучук і хлорсульфований поліетилен. Як речовину для зміцнення використано нанонаповнювачі. Як нанонаповнювач використано монтморилоніт, та відпрацьований монтморилоніт, насичений іонами купруму.

Отримані значення об'ємного рівноважного набування вказують, що суміші CR/SBR/Cu₂O, які містять додатково іони купруму у наповнювачі, більш зшиті та менше набувають в толуені.

За результатами фізико-механічних випробувань та досліджень полімерів після термоокислювального старіння визначено, що варіант 4 ближчий за значеннями до варіанта 3 (для наповнення використано невідпрацьований модифікований монтморилоніт). Аваріант зразків 4, що містить відпрацьований бентоніт у кількості 5 м.ч., отримав найвище значення модуля пружності $\Delta G' = 1,971$ МПа, тобто має найрозгалуженішу структуру наповнювача.

Всі виготовлені матеріали CR/SBR/Cu₂O, належать до негорючих матеріалів, про що свідчать значення кисневого індексу, які перевищують 30 %.

Ключові слова: каучук, наповнення, монтморилоніт, іони важких металів.

Вступ

Поєднання еластомеру лише із зшиваючою речовиною часто є недостатнім з точки зору функціональних властивостей кінцевого продукту, який є гумовим матеріалом, тому виникає необхідність використовувати відповідний наповнювач (активний, напівактивний, або пасивний) та багато інших домішок. Лише після зшивання отримана таким чином гумова суміш набуває відповідних експлуатаційних властивостей, значною мірою пристосованих до умов, в яких буде використовуватися матеріал. Зростання вимог ринку зумовлює пошук нових речовин зі зміцнювальним ефектом. Тому в останні роки особливо підвищилася цікавість до нанонаповнювачів.

Аналіз останніх публікацій показав, що важливим напрямком наукових досліджень на сьогоднішній день є визначення ефективних способів регенерації та шляхів утилізації сорбентів, що попередньо використовувались як сорбенти для очищення стічних вод та комунальних стоків. Адже утилізація сорбційних матеріалів допомагає не тільки зменшити техногенне навантаження на навколишнє середовище, але і вдосконалити технології створення альтернативних матеріалів внаслідок застосування високоякісного глинистого матеріалу [1].

Сьогодні відпрацьовані високодисперсні мінерали широко використовуються в багатьох галузях народного господарства, зокрема і для виробництва різноманітних товарів широкого вжитку. Але обмеженість наукових досліджень зумовлює низький рівень використання відпрацьованих глинистих сорбентів у процесах виробництва полімерів. В основі їх застосування лежать специфічні колоїдно-хімічні властивості, зумовлені кристалічною будовою мінералів. Найпоширенішими мінералами, що видобуваються в Україні, є каолін, монтморилоніт, палигорськіт, гідрослюда та природна суміш монтморилоніту та палигорскіту. Хімічний склад і особливості кристалічної струк-

тури високодисперсних мінералів зумовлюють комплекс їх сорбційних, обмінних, коагуляційних властивостей та здатність до диспергування [2]. Актуальність досліджень для виробництва зумовлена також необхідністю утилізації сорбентів, використаних для очищення стічних вод, зокрема для очищення від іонів важких металів.

В роботі досліджено вплив наповнювачів (модифікованих монтморилонітів) на хід сополімеразації та на функціональні властивості композицій, що містять бутадієн-стирольний та хлоропреновий каучук або хлорсульфований поліетилен. Як зміцнювальну речовину використано нанонаповнювачі.

Мета роботи полягає у поліпшенні експлуатаційних властивостей бінарних еластомерів шляхом введення до їх складу модифікованих монтморилонітів та Купрум(І) оксиду.

Результати досліджень

Досліджено вплив наповнювачів, які поглинули іони важких металів (відпрацьований адсорбційний матеріал) на зшивання та властивості еластомерних сумішей. Досліджено суміш хлоропренового каучуку зі стиrol-бутадієном (CR/SBR). Як вулканізуючу речовину для випробуваних сумішей CSM/SBR і CR/SBR використовували оксид міді(І) (Cu_2O).

Для досліджень використані матеріали промислового виробництва:

1. Хлоропреновий каучук (CR) під назвою *Baypren 216*, виробництва *Lanxess GmbH* (комбінований вміст хлору близько 40 %);

2. Хлорсульфоновий поліетилен (CSM) під торговою назвою *Nuralon 20*, виробництва *DuPont* (сумісний вміст хлору близько 29 %);

Нанобент ZR1 (монтморилоніт, модифікований диметилбензил-алкіламоній хлоридом);

Нанобент ZR2 (монтморилоніт відпрацьований, відходи водоочисних технологій з вмістом іонів Cu^+ 3 %, модифікований диметилбензил-алкіламоній хлоридом).

Додаткові матеріали — вулканізуюча група:

– Купрум (І) оксид фірми *POCh S.A.*

– стеаринова кислота (стеарин) фірми *Chemical Worldwide Business S.A.*

Суміші готували на лабораторних вальцях з такими розмірами циліндрів: діаметр — 200 мм, довжина — 450 мм, температура 433 К. Загальний час приготування кожної суміші не перевищував 10 хвилин. Суміші відстоювали приблизно 24 години перед вулканізацією [3].

Склад еластомерних сумішей подано у табл. 1

Таблиця 1

Склад еластомерних сумішей бутадієнстирольного та хлоропренового каучуків SBR/CR

Варіант	1 (контроль)	2	3	4
CR	80	80	80	80
SBR	20	20	20	20
Cu_2O	4	2	4	4
Стеарин	1	1	1	1
ZR1	—	—	5	—
ZR2	—	7	—	5

Наповнювачі вводили в розплав полімеру на початку змішування. Після охолодження та відстоювання вводили компоненти вулканізуючої групи. Вулканізацію здійснювали на електропресі. Зшивання еластомерних сумішей здійснювали шляхом розміщення в сталевих формах між пластинами гідравлічного преса, що нагріваються електрично, за температурі 433К. Зшивання відбувалося за час, визначений кінетикою вулканізації (30 хв), під тиском 300 бар. Отримані зразки кондиціонували протягом 24 годин. Потім з вулканізату вирізали відповідні зразки для проведення випробувань дослідних зразків.

Результати визначення кінетики вулканізації дослідних зразків подані у табл. 2. Визначено, що наявність наповнювачів впливає на хід зшивання сумішей CSM/SBR з оксидом міді(І). Час структуроутворення (t_{02}) для незаповненої суміші становив 1,06 хв. Серед сумішей, що містять монтморилоніти, найкоротший час обпалювання ($t_{02} = 1,02$ хв) досягнуто за витрати наповнювача з відпрацьованого монтморилоніту 5 м.ч., і цей показник на 0,5 хв нижчий, ніж для найгіршого варіанта 2. Тобто час структуроутворення залежить як від вмісту наповнювача так і від витрат оксиду міді(І).

Таблиця 2

Характеристика здатності наповнювача до структуроутворення

Варіант обробки	1	2	3	4
t_{02} [min]	1,06	1,07	1,04	1,02
M_{min} [dNm]	0,51	1,04	0,70	0,62
M_{30} [dNm]	3,18	5,43	4,67	4,75
M_{40} [dNm]	3,99	6,58	4,86	5,30
M_{60} [dNm]	1,06	1,07	1,04	1,02

Мінімальний крутильний момент для сумішей, що містять наповнювачі, досягає більших значень в порівнянні з контрольним варіантом. Це означає, що наповнювачі впливають на в'язкість суміші, значно збільшуючи її. Найвище значення мінімального крутильного моменту спостерігаємо для варіанта 2, що вказує на те, що густина та в'язкість наповнювачів впливають на значення M_{min} в першу чергу.

Найбільші значення збільшення крутильного моменту після заданого часу нагрівання (ΔM_{30} , ΔM_{40} , дНм) виявлено у суміші 2, що містять максимальні монтморилоніту за однакових сумарних витрат Cu_2O , при цьому значення всіх варіантів вищі за показники контрольного варіанта без наповнення. Це може бути доказом, що на ступінь зшивання впливає як витрати наповнювача, так і вулканізатора [4]. Аналіз значень таблиці 2 дозволив встановити мінімальний час вулканізації зразків — 30 хвилин.

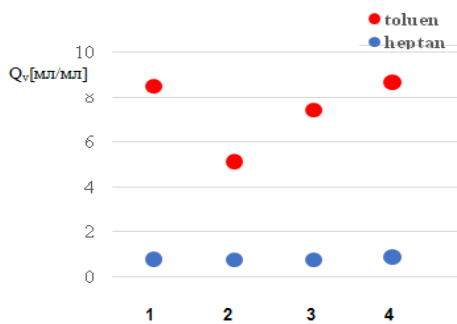


Рис. 1. Рівноважне об'ємне набування дослідних зразків у неорганічних розчинниках

Отримані значення об'ємного рівноважного набування (рис. 1) підтверджують висновки, зроблені на основі кінетичного аналізу сумішей CR/SBR/ Cu_2O . Вулканізати, що містять додатково іони купрум(I) у наповнювачі, були більше зшиті та менше набухали в толуолі та гептані.

Загалом вулканізати набувають краще в толуолі, ніж у гептані. Це пояснюється більшою термодинамічною схожістю толуолу з досліджуваною гумовою сумішшю.

Результати досліджень фізико-механічних властивостей вулканізацій CR/SBR подані у табл. 3. Результати досліджень свідчать, що найнижчу міцність на розрив має зразок варіанта 2, однак після проведення старіння матеріалу його властивості найкращі. Також варіант 2 характеризується високим видовженням нативних зразків та зразків після термоокислення. Однак, узагальнюючи показники напруження — видовження варто зазначити, що варіант 4 ближчий за значеннями як до контрольного варіанта, так і до варіанта 3.

Таблиця 3

Характеристики показників деформації вулканізованих еластомерів

Варіанти обробки	1	2	3	4
Механічні властивості зразків				
S_{e100} [МПа]	1,14 ±0,04	2,23 ±0,01	1,01 ±0,02	1,14 ±0,03
S_{e200} [МПа]	1,52 ±0,07	2,53 ±0,02	1,36 ±0,06	1,56 ±0,03
S_{e300} [МПа]	1,89 ±0,10	2,77 ±0,04	1,76 ±0,08	1,99 ±0,05
TS_b [МПа]	9,93 ±0,30	4,62 ±0,04	9,99 ±0,28	7,74 ±0,14
Механічні властивості зразків після термоокислювального старіння				
S'_{e100} [МПа]	0,49 ±0,02	0,62 ±0,05	0,66 ±0,03	0,71 ±0,02
S'_{e200} [МПа]	0,88 ±0,07	1,09 ±0,06	1,15 ±0,06	0,04 ±0,06
S'_{e300} [МПа]	—	1,64 ±0,06	—	—
TS'_b [МПа]	1,31 ±0,03	1,78 ±0,03	1,56 ±0,10	1,52 ±0,05

На основі результатів досліджень пружно-деформаційних властивостей еластомерів (рис. 2) робимо висновок, що чим менше значення модуля пружності $\Delta G'$, тим менш протяжну структуру наповнювача має вулканізація. Проведені випробування показують, що зразок 4, що містить відпра-

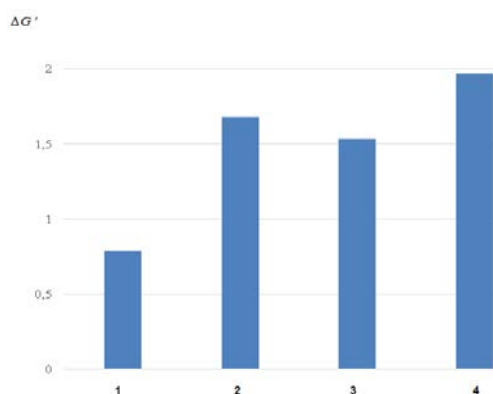


Рис. 2. Залежність різниці модуля пружності від типу наповнювача зразків CR/SBR вому індексу. Значення ОІ усіх вулканізаторів перевищило 28 %. Найвище значення кисневого індексу — варіант 4 (ОІ = 37 %)

цьований бентоніт у кількості 5 м.ч., отримав найвище значення модуля пружності $\Delta G' = 1,971$ МПа, тобто має найрозгалуженішу структуру наповнювача. З поміж усіх заповнених вулканізаторів контрольний зразок 1, характеризувався найнижчим значенням $\Delta G' = 1,536$ МПа. Таким чином, модуль пружності може бути непрямим показником, який характеризує ефективність наповнення полімеру [3].

Визначено час горіння в повітрі та кисневий індекс випробуваних вулканізованих еластомерів. Отримані результати подані в табл. 4.

Аналізуючи наведені результати випробувань, можна зробити висновок, що випробувані вулканізовані еластомери є негорючими за класифікацією визначеного кисне-

Таблиця 4

Час горіння в повітрі та кисневий індекс вулканізаторів CR/SBR/Cu₂O

Варіанти сумішей еластомерів				
Позначення показника, од.вим.	1	2	3	4
<i>Середній час горіння в повітрі</i>				
t_s [s]	< 5	< 5	< 5	< 5
<i>Кисневий індекс</i>				
ОІ [%]	33	31	35	36

Висновки

Застосування бентоніту у виробництві полімерів забезпечує якісне формування структури полімеру за рахунок специфічних колоїдно-хімічних властивостей основного мінералу бентонітових глин — монтморилоніту. Застосування бентоніту, попередньо використаного у технологіях водоочищення, дозволяє додатково вирішити проблему ефективної утилізації відпрацьованих адсорбційних матеріалів.

На ступінь зшивання еластомерів впливають як витрати наповнювача, так і вулканізатора. При цьому походження монтморилоніту на процеси структуроутворення сумішей CSM/SBR мало впливає.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Myroslav Malovanyu, Oleg Blazhko, Halyna Sakalova, and Tamara Vasylynych, "Ecological Aspects of Clay Sorption Materials Usage in Leather and Fur Production Technologies," *Materials Science Forum*, 2021, no. 1038, pp. 276-281.
- [2] Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, Г. Д. Петрук, і І. А. Трач, *Оцінка ефективності використання відпрацьованого глинистого сорбенту*, колективна моногр. «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів: ТзОВ "ЗУКЦ", 2020, 649 с, с. 364-376.
- [3] M. Sakalowa, "Dualistyczne napełniacze i ich wpływ na sieciowanie i właściwości mieszanin elastomerowych," *Praca inżynierska wykonana na Politechnice Łódzkiej*. Łódź. 2019. 56 s.
- [4] J. Pagacz, i K. Pielichowski, *Модифікація креміанів шарових до застосувань в нанотехнології*. Kraków: Politechnika Krakowska, 2007, 230 s.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 16.11.2021

Сакалова Галина Володимирівна — д-р техн. наук, професор, зав. кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державний педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського; професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету;

Криклович Ростислав Дмитрович — канд. техн. наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії. Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

Трач Ірина Анатоліївна — канд. техн. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: trachiryna2103@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

H. V. Sakalova^{1,2}
R. D. Kryklyvyi²
I. A. Trach¹

The use of Sorption Clay Materials in Polymer Production Technologies

¹Vinnytsia National Technical University;

²Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University

The work is devoted to solving the urgent problem of increasing the level of environmental safety of wastewater treatment of industrial production from heavy metal ions through the use of natural and modified bentonite.

Studies have been conducted to use spent bentonite in filling processes of polymers.

The aim of the work was to study the influence of fillers on the cross linking course and functional properties of vulcanizates of elastomeric mixtures. Test compositions included chloroprene rubber and chlorosulfonated polyethylene. Nanofillers were used as a strengthening substance. Montmorillonite and spent montmorillonite saturated with cuprum ions used as nanofiller.

The obtained values of bulk equilibrium swelling indicate that CR/SBR/Cu₂O mixtures, which additionally contain copper ions in the filler, are more crosslinked and less swollen in toluene.

According to the results of physical and mechanical tests and studies of polymers after thermal oxidative aging, it was determined that option 4 is closer in value to option 3 (used modified modified montmorillonite was used for filling). The variant of samples 4, containing spent bentonite in the amount of 5 ppm, received the highest value of the modulus of elasticity $\Delta G' = 1,971$ MPa, ie has the most branched structure of the filler.

All manufactured materials CR/SBR/Cu₂O, belong to non-combustible materials, as evidenced by the values of the oxygen index, which exceed 30 %.

Keywords: rubber, filling, montmorillonite, ions of heavy metals.

Sakalova Halyna V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry of Vinnytsia State Pedagogical University named after Mykhailo Kotsyubynskyi; Professor of the the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies of Vinnytsia National Technical University;

Kryklyvyi Rostyslav D. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry;

Trach Iryna A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: trachiryna2103@gmail.com