

НАО «Южно-Казахстанский университет им М.Ауэзова»

УДК 678.046.8

На правах рукописи

**КАЛМАТАЕВА ГАЛИЯ НЫСАНОВНА**

**Разработка технологии получения резинотехнических изделий с  
использованием техногенных отходов**

Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD)  
по образовательной программе 8D07171-Нефтехимия

Научный консультант:  
к.т.н., профессор Сагитова Г.Ф.

Зарубежный научный консультант:  
д.т.н., профессор Трусов В.И.  
(Санкт-Петербургский государственный  
морской технический университет, Россия)

Республика Казахстан  
Шымкент, 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b>	<b>4</b>
	<b>ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b>	<b>6</b>
	<b>ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	<b>7</b>
	<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>8</b>
1	<b>Анализ состояния проблемы</b>	<b>15</b>
1.1	Использование отходов масложировой промышленности (соапсток, диатомит, отбельная глина) и возможности их применения в резинотехнической отрасли	15
1.2	Вторичные продукты масложирового производства. Современное состояние проблем их повторного использования	16
1.2.1	Физико-химическая характеристика соапстока	19
1.2.2	Состав и структура диатомита	23
1.2.3	Характеристика отбельной глины	24
1.2.4	Обзор областей использования отходов масложировой промышленности	26
1.3	Применение жирных кислот и их производных в резинотехнических изделиях	30
1.3.1	Применение жирных кислот	30
1.3.2	Применение растительных масел в производстве РТИ	31
1.4	Технологические добавки на основе жирных кислот и их производных	32
1.5	Использование растительных масел и сопутствующих продуктов их производства для создания технологических добавок к эластомерам	33
1.6	Выводы аналитического обзора	34
2	<b>Подбор сырья, объектов и методов исследования</b>	<b>36</b>
2.1	Объекты исследования	36
2.2	Методы исследования	41
2.2.1	Методы анализа отходов масложировой промышленности	41
2.2.2	Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и готового продукта	41
2.3	Методы испытаний регенератов	43
2.4	Разработка рецептуры резиновой смеси с применением регенерата	45
2.5	Определение оптимальных параметров смешения резиновых смесей	46
2.6	Исследование технологических свойств резиновой смеси	47
2.7	Вулканизация и методы испытаний вулканизатов	49
3	<b>Разработка технологии получения резинотехнических изделий с использованием техногенных отходов</b>	<b>54</b>
3.1	Исследование влияния соапстока и ВЖКС на физико-механические свойства регенератов	54

3.1.1	Влияние шинного регенерата на свойства эластомерных композиций	66
3.2	Использование диатомита в производстве РТИ	68
3.2.1	Исследование состава и свойств диатомита	68
3.2.2	Изучение влияния диатомита со стадии вымораживания на свойства регенерата	73
3.2.3	Исследование влияния шинного регенерата и диатомита на физико-механические свойства вулканизатов	74
3.3	Использование отбелочной глины в производстве РТИ	91
3.3.1	Исследование состава и свойств отбелочной глины	91
3.3.2	Исследование влияния отбелочной глины на физико-механические свойства вулканизатов	94
3.4	Сравнительные физико-механические показатели вулканизатов	109
3.5	Предлагаемая технологическая схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей	119
4	Оптимизация рецептур разработанных резиновых смесей с точки зрения оценки физико-механических свойств.	123
5	Оценка экономической эффективности при получении резиновой смеси с использованием отходов масложировой промышленности	131
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	135
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	137
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> - Патент на полезную модель №6932	152
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> - Патент на полезную модель №7063	153
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> - Патент на полезную модель №7158	154
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г</b> - Патент на полезную модель №8043	155
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д</b> - Патент на полезную модель №8199	156
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е</b> – Акт изготовления промышленных партий	157
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж</b> – Акт проведения опытно-промышленных испытаний №277	158
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ И</b> – Акт проведения опытно-промышленных испытаний №011	160
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ К</b> – Акт внедрения НИР в учебный процесс	165

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 10722-76 Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.

ГОСТ 11358-89 Толщиномеры и стенкоммеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия.

ГОСТ 11997-75Е Пресса вулканизационные.

ГОСТ 12.3.002-75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности.

ГОСТ 12535-78 Метод определения кинетики вулканизации на реометре Монсанто.

ГОСТ 127-76 Сера техническая природная или газовая.

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов.

ГОСТ 14333-79Е Вальцы резинообрабатывающие.

ГОСТ 18477-79 Контейнеры универсальные.

ГОСТ 20015-74 Хлороформ технический.

ГОСТ 202-84 Белила цинковые сухие.

ГОСТ 215-73Е Термометры.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 25336-82Е Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 25951-83 Пленка полиэтиленовая термоусадочная. Технические условия.

ГОСТ 261-79. Резина. Метод определения усталостной выносливости при многократном растяжении.

ГОСТ 262-73 Резина. Метод определения сопротивления раздиру.

ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний.

ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

ГОСТ 27544-87 Термометры.

ГОСТ 28588.1-90. Резина. Подготовка проб и образцов для испытаний. Часть 1. Физические испытания.

ГОСТ 30263-96 Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

ГОСТ 4161-71 Кальций хлористый.

ГОСТ 427-75 Линейки измерительные металлические. Технические условия.

ГОСТ 5474-66 Масла растительные. Метод определения золы.

ГОСТ 7762-74 Машины разрывные для испытания резины и резинотканевых материалов.

ГОСТ 8407-89 Сырье вторичное резиновое. Покрышки и камеры шин.

Технические условия.

ГОСТ 9.024-74 Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению

ГОСТ 9147-80Е Тигли фарфоровые.

ГОСТ Р 50456-92 Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания влаги и летучих веществ.

ГОСТ Р 50457-92 Жиры и масла животные и растительные. Определение кислотного числа и кислотности.

ГОСТ Р 51487-99 Масла растительные и жиры животные.

СТ ТОО 070540009816-04-2011. Регенерат шинный. Технические условия.

ТУ 10-04-02-80-91. Соапсток. Технические условия.

ТУ 17 РСФСР 66-10751-84 Бязь суровая.

ТУ 17 РСФСР 66-10751-84. Ткань хлопчатобумажная, бязь суровая с полотняным переплетением артикула 6844.

ТУ 2511-001-05263796-96 Регенерат шинный бародеструкционный.

ТУ 2521-036-00300848-03 Регенерат черный из отходов резин. Технические условия.

ТУ 5110 РК 04605556 ОАО - 022-2001. Прокладки – амортизаторы подрельсовые и нащпальные для рельсовых креплений.

ТУ 5110 РК 04605556-ОАО – 022 – 2000. Рассортировка прокладок – амортизаторов подрельсовых и нащпальных для рельсовых креплений.

ТР Производство регенерата № 2-2010, утвержденный директором ТОО «ЭКО-Шина».

ТР №10Ц-2003 производства РТИ, утвержденный директором ТОО «ЭКО-Шина», разработанный взамен технологической карты №1-93.

## ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

**Вулканизация** - технологический процесс резинового производства, при котором пластичный «сырой» каучук превращается в резину.

**Диатомит (кизельгур)** – отработанный фильтровальный порошок стадии вымораживания.

**Жирные кислоты** - алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащиеся в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения. Они, как правило, содержат неразветвленную цепь из четного числа атомов углерода ( $C_4-C_{24}$ , включая карбоксильный углерод) и могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными.

**Модификация** - эффект, изменяющий структуру и свойства материала при введении в его состав модификаторов. Представляет собой смесь гель- и золь-фракций, где гель-фракция состоит из фрагментов вулканизационной сетки, а золь-фракция из фрагментов каучуковых цепей линейного и разветвленного строения.

**Отбельная глина** – отход со стадии адсорбции масел.

**Регенерат** – пластичный материал, получаемый путем переработки изношенных резиновых изделий и отходов резинового производства, способный к вулканизации благодаря наличию в молекулах двойных связей.

**Резина** - вулканизат, продукт вулканизации каучука.

**Резиновая смесь** – композиция на основе каучука, содержащая вещества (ингредиенты), необходимые для переработки каучука в резину.

**Соапсток** – жиросодержащие отходы стадии щелочной рафинации; содержат жиры и нежировые компоненты. Содержит от 30 до 60% жирных кислот, триглицеридов и значительное количество белковых веществ, слизистых и красящих веществ.

**Эластомеры** - это полимеры, обладающие высокоэластичными свойствами и вязкостью. Резиной или эластомером называют любой упругий материал, который может растягиваться до размеров, во много раз превышающих его начальную длину (эластомерная нить), и, что существенно - возвращаться к исходному размеру, когда нагрузка снята.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВЖКС	- жирные кислоты, выделенные из соапстока
ДРОН	- дифрактометр рентгеновский общего назначения
ДТА	- дифференциально-термический анализ
ИКС	- инфракрасный спектр
МЖК	- масложировой комбинат
МШРД	- модифицированный шинный регенерат с диатомитом
Н	- Ньютон
ОГСА	- отбельная глина со стадии адсорбции масел
ОДСВ	- отработанный диатомит со стадии вымораживания масел
РТИ	- резинотехнические изделия
РФА	- рентгено - фазовый анализ
РЭМ	- растровый электронный микроскоп
СЖК	- синтетические жирные кислоты
СКИ	- синтетический изопреновый каучук
ТАД	- технологически активная добавка
ТР	- технологический регламент
ТУ	- технические условия
ШРВЖКС	- полученный шинный регенерат с жирной кислотой выделенного из соапстока
ШРС	- полученный шинный регенерат с соапстоком
ЭДС	- энергодисперсионный спектр

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика диссертационного исследования.** Диссертация посвящена разработке технологии получения резинотехнических изделий с использованием вторичных резиновых изделий и побочных продуктов масложировой промышленности.

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время основным направлением переработки резинотехнических изделий (РТИ) является получение регенерата, применяемого преимущественно в качестве компонента резиновых смесей для замещения каучука и технического углерода. Благодаря совершенствованию рецептур резиновых смесей с применением отходов производства шин и масложировой промышленности, представляется возможность решения проблемы рецикла использованных резинотехнических изделий и разработки технологий их изготовления.

Поиск путей использования отходов изношенных шин, отработанных резиновых изделий и масложировой промышленности в производстве РТИ является **актуальной задачей**, как с экономической, так и с экологической точек зрения [1, с.102; 2, с.55].

Необходимость проведения диссертационного исследования по данной тематике обусловлена современными требованиями к решению проблемы переработки вторичных ресурсов с целью создания отечественных конкурентоспособных продуктов на основе отходов изношенных шин и масложировых производств (соапсток, отработанный диатомит со стадии вымораживания масел, отход со стадии адсорбции - отбельная глина).

Утилизация данных отходов позволит снизить техногенное воздействие на окружающую среду, а также вовлечь их в новый производственный цикл в качестве вторичных материальных ресурсов. Создание на их основе ингредиентов резиновых смесей позволят заменить дефицитные и дорогостоящие химикаты-добавки, в том числе импортные, на основе нефтепродуктов и уменьшить нагрузку на окружающую среду. Кроме того это улучшит технологические свойства резиновых смесей при сохранении или же повышении необходимого уровня физико-механических показателей.

**Целью исследования** является разработка технологии получения резинотехнических изделий с использованием техногенных отходов изношенных шин, отработанных резиновых изделий и масложировой промышленности.

### **Задачи исследования:**

- анализ состояния проблемы утилизации отходов масложировой промышленности (соапсток, отработанный диатомит, отбельная глина) и возможности их применения в резинотехнической отрасли;
- выделить жирные кислоты из соапстока (ВЖКС) и установить их структурные группы в смесевых композициях;

-разработать оптимальный состав рецептуры шинного регенерата, в том числе модифицированного с применением отходов масложировой промышленности;

-исследовать технологические и физико-механические свойства разработанных регенератов;

-разработать рецептуры резиновых смесей с применением: полученного шинного регенерата, в том числе модифицированного; отходов масложировой промышленности (отработанный диатомит, отбельная глина);

-исследовать технологические свойства разработанных резиновых смесей и физико-механические свойства полученных вулканизатов для изготовления напильных подрельсовых прокладок.

#### **Объекты и методы исследования.**

Объекты исследования. Резиновая крошка из изношенных шин и отходов РТИ и отходы масложировой промышленности.

Методы исследования. Экспериментальная база исследований данной диссертационной работы включает в себя физические, физико-химические, химические методы исследований, призванные оценить свойства исходного сырья, полученных продуктов и полупродуктов. Используются такие методы как ИК - спектральный анализ (проводили на приборе ИК-Фурье, спектрометр ShimadzuIRPrestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnology), дифференциальный термический анализ (при помощи дериватографа марки «DERIVATOGRAPH Q-1500D»). Микроскопические исследования проводили на исследовательском комплексе на базе полиэмиссионного электронного микроскопа (Supra SSVP (РЭМ)). Совокупность этих методов позволила получить взаимодополняющую информацию об изучаемых объектах. Таким образом, достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов анализа, математической обработкой результатов, лабораторными и опытно-промышленными испытаниями.

#### **Основные результаты исследования.**

-на основе теоретических, экспериментальных исследований предложена технологическая схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей.

- модификация разработанного шинного регенерата введением отработанным диатомитом вместо технического углерода.

- влияние соапстока на технологические и вулканизационные характеристики разработанных шинных регенератов;

- технологические и физико-механические свойства разработанных резиновых смесей и полученных вулканизатов.

- замена в составе модифицированного шинного регенерата технического углерода на более дешевый и менее токсичный отработанный диатомит.

- предварительные экономические расчеты, показывающие, что экономическая эффективность предприятия при внедрении отходов

изношенных шин и масложировой промышленности в производство составляет за 1 тонну – 385050,6 тенге, рентабельность - 34%.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- технологические и физико-механические свойства полученных шинных регенератов;

-рецептурный состав резиновых смесей с применением шинного, модифицированного регенератов, и отходов масложировой промышленности (отработанный диатомит, отбельная глина);

- технологическая схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей;

- технологические и физико-механические свойства разработанных резиновых смесей и полученных вулканизатов.

- оптимальная рецептура разработанных резиновых смесей на основе математического моделирования в системе MatLaB;

-расчет экономической эффективности и результаты опытно-промышленных испытаний полученных резиновых смесей для изготовления наспальных подрельсовых прокладок.

**Обоснование новизны и важности полученных результатов:**

1. Установлено, что отходы масложировой промышленности могут быть использованы в качестве ингредиентов резиновых смесей для производства РТИ.

2.Впервые в шинном регенерате произведена замена стеариновой кислоты на соапсток /или на жирные кислоты, выделенные из соапстока; технологические свойства (вязкость по Муни, пластичность), полученных шинных регенератов соответствуют нормам требований СТ ТОО 070540009816-04-2011.

3. Установлен оптимальный состав рецептуры шинного регенерата при замене стеариновой кислоты на соапсток /или на ВЖКС-0,5 масс.ч, которые обеспечивают физико-механические свойства шинного регенерата соответствующие нормам контроля. Так условная прочность полученных образцов шинного регенерата – 7,1 МПа (норма – не менее 7,0 МПа).

4.Показано, что полная замена технического углерода на диатомит в рецептуре модифицированного шинного регенерата приводит к улучшению эксплуатационных свойств. Условная прочность полученных образцов модифицированного шинного регенерата – 6,8 МПа (эталон – не менее 5,7 МПа). Относительное удлинение – 220% (эталон – 200%).

5.Установлен оптимальный состав рецептуры резиновой смеси с использованием разработанного шинного регенерата и диатомита/отбельной глины в качестве наполнителя (5 масс.ч.). Условная прочность полученных образцов резиновой смеси составляет 10,9 МПа.

6. Разработана рецептура резиновой смеси для изготовления наспальных подрельсовых прокладок с применением модифицированного шинного регенерата, содержащего 103,38 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, при котором физико-механические свойства полученных резин соответствуют нормам

контроля. Так, прочность при растяжении у вулканизатов содержащих шинный регенерат с соапстоком на 2% выше по сравнению с эталоном, относительное удлинение - на 3,48%; прочность при растяжении у вулканизатов содержащих шинный регенерат с жирными кислотами, выделенных из соапстока выше на 4,52%, относительное удлинение на 1,57%.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая и практическая значимость работы заключается в использовании отходов изношенных шин, отработанных резиновых изделий и отходов масложировой промышленности в качестве ингредиентов резиновых смесей для изготовления наспальных подрельсовых прокладок в производстве РТИ. Определены оптимальный состав рецептуры шинного регенерата при замене стеариновой кислоты на соапсток, а также резиновой смеси с использованием разработанного шинного регенерата и отработанного диатомита/отхода со стадии адсорбции - отбелной глины.

Данная работа имеет практическое значение, что подтверждается результатами опытно-промышленных испытаний, которые показали целесообразность замены традиционно используемой стеариновой кислоты на соапсток в технологии получения шинного регенерата, а также частичной замены технического углерода в составе резиновой смеси для изготовления наспальных подрельсовых прокладок отходом отработанного фильтровального порошка-диатомита. (Акты о проведении опытно-промышленных испытаний в ТОО «ЭКО-Шина»: №277, 10.02.23; №011, 23.10.23). Результаты работы также внедрены в учебный процесс по дисциплине «Научные основы создания резин со специальными свойствами». По результатам исследований получены 5 патентов РК на полезную модель (приложения А,Б,В,Г,Д).

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.** Диссертационная работа проводилась в рамках госбюджетных НИР НАО «Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова», кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» по теме: Б-21-03-01 «Разработка технологии получения полифункциональных гелей образующих полиэлектролитов, ПАВ, композиционных полимерных материалов, высокотехнологичных резиновых смесей и ингредиентов для резиновой промышленности» (2021-2025 гг.).

**Принцип достоверности.** Полученные в диссертации, научные данные обоснованы результатами применения экспериментальных и современных физико-химических исследовательских установок. Работы, связанные с математическим моделированием и обработкой данных, осуществляются с использованием компьютерных технологий.

**Апробация работы.** Результаты исследований и основные результаты работ докладывались на: XIV Международных научных Надировских чтениях «Яркий пример преемственности научных традиций и верности профессии» (Атырау, 2022); 25-ой международной конференции студентов и молодых ученых на тему «Технология и биотехнология XXI века» (Шымкент, 2022); конференциях Санкт-Петербургского государственного морского технического

университета (Санкт-Петербург, 2022-2023); международной научно-практической конференции «Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», посвященной 90-летию со дня рождения академика НАН РК Е.М.Шайхутдинова (Алматы, 2023), материалы были представлены на республиканских конкурсах НИРД и были получены 1 места.

**Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:** Основные положения, результаты и выводы диссертации опубликованы в 18 научных работах, в числе которых: 1 статья в международных рецензируемых научных журналах, имеющих процентиль не ниже 50 по базе данных Scopus; 4 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНиВОРК; 5 патентов на полезную модель; 8 статей в материалах и тезисах международных и республиканских научных семинарах и конференций, из них 4 – в материалах зарубежных конференций (Российская Федерация, Республика Узбекистан, г.Бухара).

1. Статья «Modification of tyre rubber crumb with wastes of plant oil production» в журнале «Advances in Polymer Technology». В данной работе изучена возможность применения отходов масложировой промышленности в рецептурах шинного регенерата и модифицированного шинного регенерата. Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей.

2. Статья «Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в производстве шинного регенерата» в журнале «Известия НАН РК. Серия химии и технологии». Возможность применения отходов масложировой промышленности (диатомита) в рецептуре модифицированного шинного регенерата.

3. Статья «Влияние отходов масложировой промышленности на свойства эластомерных композиций» в журнале «Доклады НАН РК. Серия химии и технологии». Возможность применения в качестве мягчителя отхода масложировой промышленности – соапстока и жирных кислот, выделенных из соапстока в рецептуре шинного регенерата.

4. Статья «The effect of regenerate on the properties of rubber compounds and their vulcanizates» в журнале «News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan series chemistry and technology». Влияние регенерата на свойства резиновых смесей и их вулканизатов. Применение регенерата в резиновых смесях позволяет ускорить процесс смешения.

5. Статья «Physico-mechanical properties of vulcanizates containing waste from the fat and oil industry» в журнале «Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences». В статье исследована возможность замены технического углерода и стеариновой кислоты на отходы масложировой промышленности (диатомит, отбельная глина).

6. Статья «Вторичные продукты масложирового производства» в журнале «Евразийское образование, наука и инновации», Материалы X международной научно-практической конференции». Возможность использования отработанной отбеленной глины в производстве резинотехнических изделий.

7. Статья «Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел» в сборнике докладов «Актуальные проблемы морской энергетики: материалы XI международной научно-технической конференции» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

8. Статья «Использование отходов масложирового производства в технологии резино-технических изделий» в сборнике материалов «XIV Международных научных Надировских чтений» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

9. Статья «Методы утилизации шин и резинотехнических изделий» в сборнике 25-й международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых на тему «Химическая технология и биотехнология XXI века» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

10. Статья «Получение жирных кислот из соапстока и использование их в рецептуре регенерата» в трудах Санкт-Петербургского государственного морского технического университета - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

11. Статья «Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в рецептурах регенерата» в сборнике докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

12. Статья «Анализ современного состояния проблемы использования сопутствующих продуктов масложировой промышленности в резинотехнической отрасли» в сборнике тезисов Международной научно-практической конференции «Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

13. Статья «Использование отработанной отбеленной глины в производстве РТИ» в материалах IV международной научно-технической конференции на тему «Инновационные технологии и актуальные проблемы пищевой, химической и нефтегазовой промышленности» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

14. В патенте на полезную модель «Способ выделения жирных кислот из отходов масложировой промышленности» проведены анализы и получены экспериментальные данные.

15. В патенте на полезную модель «Способ получения шинного регенерата» проведены анализы и получены экспериментальные данные.

16. В патенте на полезную модель «Способ получения модифицированного шинного регенерата» проведены анализы и получены экспериментальные данные.

17. В патенте на полезную модель «Способ получения шинного регенерата» проведены анализы и получены экспериментальные данные.

18. В патенте на полезную модель «Резиновая смесь» проведены анализы и получены экспериментальные данные.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 151 страницах компьютерного текста, включает 44 таблиц и 59 рисунков. Диссертационная работа состоит из 3 глав, введения, заключения, списка использованной литературы, включающей 187 источников и приложений.

## 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

### 1.1 Использование отходов масложировой промышленности (соапсток, диатомит, отбельная глина) и возможности их применения в резинотехнической отрасли

На сегодняшний день в РК остро стоит вопрос о проблемах экологии, связываемое с значительным накоплением всевозможных отходов тяжелой промышленности с их утилизацией или переработкой. Более 80% отходов попросту вывозятся на полигоны, где не соблюдены все меры техники безопасности. Зная, что в таких отходах содержится большое количество ценных компонентов, они могут быть полезны для дальнейшего использования в качестве добавки к существующим технологиям для снижения объемов утилизируемых отходов [3-4, с.11].

Ежегодное производство и потребление растительных масел в РК стабильно набирает обороты. Казахстаном производится более 180 тыс. тонн масла при этом Республика импортирует 60% всех объемов в соседние республики (Россия, Кыргызстан, Китай). Заводы по производству масла работают на мощности 35-45%. Нарастание мощи производства масла логически привело к увеличению территории площади посева. Стремительный рост населения страны, а также быстрая урбанизация привело к увеличению производства масла. Так, согласно выписке из 2005 г. территория увеличилась с 666 тыс. га до 875 тыс. га в 2024 [5].

Вся цепочка производства масла является незамкнутой. Примером этого может служить то, что для утилизации и переработки отходов масложировой промышленности не существует дельного применения. Наличие отходов и неправильная их утилизация ведет к повышению рисков накопления вредных продуктов. Для предотвращения таких последствий следует использовать технологические схемы использования более 90% всех отходов, дабы минимизировать вред окружающей среде [6, с.92].

На производстве растительных масел в зависимости от способа получения образуется большой объем неиспользуемого в дальнейшем вторичных продуктов (отходов). Для выделения всего объема масла из семени используется такой процесс как рафинация. Химическая рафинация - обработка масла раствором щелочи для удаления из его состава жиров солей и мыла. После рафинации в составе жира из-за разности плотностей все компоненты с легкостью отделяются. Конечная мыльная масса называется соапстоком. Мыльная масса благодаря своей высокой абсорбционной способности удаляет из жиров примеси, включая фосфатид, слизь и красящие элементы масла. Соапсток в свою очередь полностью разрушает структурную решетку красящего элемента. Итого, благодаря рафинации был получен соапсток, в составе которого находится нейтральный жир, жирные кислоты и госсиполовые смолы. В составе также присутствуют и менее заметные элементы, такие как кислородсодержащие компоненты, белки и фосфатиды [7].

На конечном этапе производства высоко качественного рафинированного масла образуются продукты отработки порошки диатомитовые. В составе такого порошка (адсорбента) до 70% является масло. На 1 тонну получаемого масла выход нежелательного продукта достигает 150кг. В РК декларированным способом утилизации и захоронения является способ хранения на полигонах ТБО. ОДСВ относят к 4 классу опасности.

Заключительным этапом получения масла осуществляется процесс отбелки масла. Отбелка – извлечение из состава растительного масла всех красящих компонентов. Благодаря адсорбенту с высокой удельной поверхностью, позволяющее поглощать все красящие вещества перед удалением адсорбента из состава масла. Самым эффективным и дешевым адсорбентом на производстве является отбеливающая глина. После завершения процесса отбеливания полученный адсорбент, в составе которого имеются красящие компоненты, удаляется из состава масла обычным фильтрованием [6, с.92].

## **1.2 Вторичные продукты масложирового производства. Современное состояние проблем их повторного использования**

Использование вторичной продукции в качестве достойного товара является всемирной проблемой. Несмотря на то, что в зарубежных странах вопрос о переработке вторичных ресурсов практически решен, в РК данная проблема все еще на стадии обсуждений. Отходы масложировой промышленности такие, как соапсток, диатомит ценны для использования для различных технологий и не могут попросту быть утилизированы. При этом использование данных отходов ведет к улучшению экономических показателей, уменьшению выбросов отходов и возможности повторного применения не только соапстока и диатомита, но и станет примером для дальнейших переработок отходов тяжелой промышленности [8, с.313].

Растительное масло подразумевает под собой продукт производства масла жировой промышленности. Масло получают на основе семян подсолнечника и хлопка. На всем этапе производства масла можно выделить вещества такие, как соапсток, жирные кислоты, твердые остатки в виде жмыха и шрота, а также воск [8, с.314].

Почва Казахстана совместно с его экологическими условиями доказывают то, что на территории страны могут выращиваться практически все растения, способные давать масла. Помимо традиционных масел в Казахстане (хлопок и подсолнечник) выращиваются такие масличные культуры, как соя, клещевина, сафлор.

Огромным минусом для Казахстана является то, что производственные мощности по изготовлению растительных масел не покрывают потребности самого населения страны. Страна с каждым годом импортирует более 60% масла с соседних стран [2, с.52].

На таких предприятиях, как АО "ШымкентМай», ТОО "Арай" (г. Шымкент, Республика Казахстан) производят растительные масла в

ассортименте и используют в качестве сырья преимущественно семена подсолнечника и хлопка [2, с.53].

Основным способом получения масел является холодное прессование с дальнейшей экстракцией бензиновой фракции масла из жмыха. Очищенные семена, прошедшие все предварительные этапы подготовки, включая процесс шелушения, измельчения и теплообработку паром, отправляются в пресс-станки. В результате под высоким давлением пресса получается нерафинированное масло и твердый остаток жмых. В составе полученного жмыха содержится большое количество масла, требующие дальнейшего экстрагирования. Самым дешевым и практичным растворителем является специальный бензин. Полученные масла отправляются на отделение влаги (гидратацию), щелочную нейтрализацию. Щелочную нейтрализацию проводят с целью отделения соапстока из состава масла. Заключительным этапом в процессе приготовления товарного масла является промывка, сушка и фильтрация. Все эти процессы ведутся непрерывно под глубоким вакуумом, где в конечном итоге очищенное масло доводится до товарного вида, подается в баки хранения с дальнейшей расфасовкой по тарам на продажу [9;10, с.6].

В ходе технологического процесса производства масла, образуются нежелательные компоненты [2, с.53; 10, с.7]:

- шелуха ядер; некоторые мелкие производители скупают и используют в качестве топлива для печей;

- полученные во время прессования, шрот и жмых после экстрагирования и промывки можно использовать, как кормовую добавку для крупнорогатого скота;

- воск, полученный на станции гидратации, можно использовать в качестве защитного слоя некоторых пищевых продуктов. Преимуществом такого воска является его растительное происхождение;

- соапстоки, образующиеся в процессе щелочной рафинации, содержат множество жиров и компонентов. В данное время соапсток применяют в качестве альтернативного сырья производства мыла. Ведутся исследования о возможности использования соапстока, в качестве компонента машинного топлива;

- адсорбент на стадии адсорбции требует очистки, а также неустойчив при высоких температурах. Полностью отработанный адсорбент используют в качестве небольшой добавки для производства кирпича;

- на заключительном этапе дезодорации полученные ароматические, жирные кислоты не находят применения на сегодняшний день. Из-за неприятного запаха эти кислоты невозможно применить в производстве косметики и мыла [11, 12].

Диатомит – отработанный фильтровальный порошок стадии вымораживания представляет собой продукт с адсорбированными на его поверхности веществами растительного происхождения [13].

Самым трудным в процессе очистки масел является отделение воска из состава. Из-за своей кристаллической решетки и трудного элементного состава, воски удаляют с помощью специальных фильтровальных порошков кизельгур.

На рисунке 1 [14, с.25] представлена схема получения отходов и побочной продукции при переработке масличного сырья.



Рисунок 1 – Схема получения отходов и побочной продукции при переработке масличного сырья

Широкое распространение в промышленности получили диатомитовые фильтрующие порошки предлагаемые компанией ТОО «Арай».

В зависимости от используемого масла содержание воска в составе варьируется. Процентное содержание в составе может достигать до 1%.

Для отделения осадка в периодических схемах рафинации используют рамные фильтр-прессы, в непрерывных - пластинчатые фильтры с горизонтальной или вертикальной фильтрующей поверхностью, дисковые, вакуум-фильтры.

Острой проблемой современного мира стоит вопрос переработки отходов, а также ввод их в производство в качестве вторичного сырья. На сегодня нет ни единой технологии, где полностью налажена замкнутая система производства (100% используемого сырья находит применение). В диссертационной работе

представлена возможная схема переработка отходов масложировой промышленности в качестве добавки или компонента для изготовления РТИ. В нашем случае, для производства подрельсовой прокладки.

Целью исследования является получение технологической схемы для изготовления РТИ с использованием техногенных отходов резинотехнических изделий и масложировой промышленности.

### 1.2.1 Физико-химическая характеристика соапстока

Соапсток – вязкая, коллоидная система, имеющая непостоянный состав. Его состав напрямую зависит от используемого масла и технологии получения. Для примера, соапсток подсолнечного масла имеет окраску бледно-желтого цвета, в то время как соапсток рапсового масла может достигать черного цвета [10, с.7; 14, с.5].

Основным показателем, идентифицирующим масло, можно назвать вязкость. На вязкость влияет рабочая температура, химический состав, содержание механических примесей, а также сорт зерен полученного масла [14, с.6]. При уменьшении концентрации триглицеридов в 3 раза увеличивается в 2 раза вязкость 35 %-ного соапстока. Имеется прямолинейная зависимость увеличения вязкости от содержания жирных кислот [14, с.7].

Из-за разности технологий, состава масла, способов его очистки, хранения, состав соапстока кардинально различается и нет единого определения. В связи с этим для характеристики соапстоков было выделено 2 группы согласно его составу:

- вещества жировой природы (мыла, жирные кислоты и нейтральный жир в виде моно-, ди- и триглицеридов);

- вещества нежировой природы (водорастворимые органические кислоты и их соли, пигменты, соединения железа, углеводороды, спирты, кетоны и некоторые другие органические вещества) [15, с.100; 16].

*Состав жировой и нежировой частей соапстока.* Состав соапстока в основном зависит от концентрации щелочи, используемой для рафинации жиров. Установлено, что структура и вязкость соапстока меняется в зависимости от жирно-кислотного состава соапстока и концентрации раствора щелочи. Вязкость соапстока тем выше, чем выше в них содержание связанных жирных кислот и глицеридов. В качестве примера можно привести использование концентрированной щелочи, где в конце был получен соапсток с содержанием до 40% жиров. При применении слабых щелочей содержание жиров и мыла упало до 10% [15, с.101].

Ниже приведены данные по содержанию предельных кислот в хлопковом и подсолнечном маслах [15, с.102]:

Хлопковое масло:  
-33-50% линолевой кислоты,  
-29-44% олеиновой,  
-19-23% пальмитиновой и стеариновой кислот [19]

Подсолнечное масло:  
- 55-72% линолевой кислоты;  
-25-35% олеиновой;  
-3-10% пальмитиновой и стеариновой кислот

Закономерность о содержании предельных кислот можно наблюдать и в кислотах соапстока. Выяснено, что в хлопковом масле в 2 раза превышено содержание предельных кислот, чем в подсолнечном масле [14, с.8].

Хлопковый соапсток:  
 -20-30 % > линолевой кислоты;  
 -30-44 % олеиновой;  
 -19-28 % пальмитиновой кислоты;  
 -2-4 % стеариновой кислоты

Подсолнечный соапсток:  
 - 60-72 % > линолевой кислоты,  
 25-30 % > олеиновой  
 7-8 % пальмитиновой  
 2-4 % стеариновой кислоты

В зависимости от методики получения (прессования, экстракции, рафинации) химический состав будет широко различаться. Анализируя таблицу 1 можно сделать вывод, что количество полученного соапстока кардинально зависит от используемого метода щелочной рафинации [14, с.8].

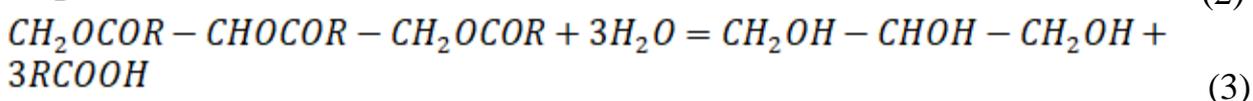
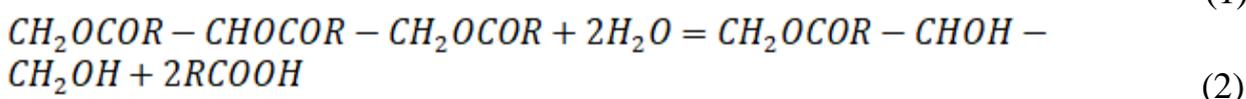
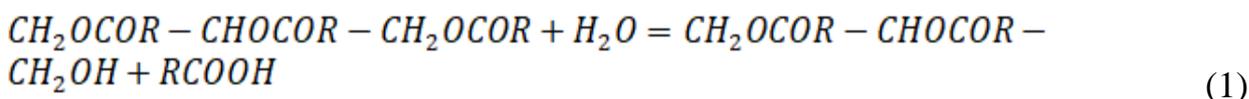
Таблица 1 - Зависимость состава соапстока от метода рафинации [14, с.8]

Вид масла	Метод рафинации	Содержание жировых веществ в соапстоке, % масс		
		мыла	триглицериды	всего (общий жир)
1	2	3	4	5
Подсолнечное	Непрерывный сепарационный	14-20	6-10	20-30
Подсолнечное	В мыльно-щелочной среде	7-9	1-3	8-12
Хлопковое	Эмульсионный	25-40	25-40	50-80
Хлопковое	Рафинация в мисцелле	12-33	3-7	15-40

Сравнивая данные по таблице 1, можно сделать заключение, что следует проводить рафинацию в мыльно-щелочной среде, для получения соапстока с пониженным составом жиров и глицеридов. На состав соапстока влияет также происхождение сырья и срок его жизни [14, с.9].

Общий состав соапстока и состав общего жира зависит также от качества сырья и продолжительности хранения соапстока.

В процессе хранения соапстока происходит гидролиз триглицеридов. Гидролиз триглицеридов может быть и полным, и частичным (формула 1-3) [14, с.10].



В результате гидролиза уменьшается триглицерид, но в это же время наблюдается зависимость. При большем разбавлении соапстока значительно увеличивается объем жирных кислот [16, с.3].

Установлено, что если качество масла, подвергаемого рафинации низкое, то в соапстоке содержится больше пигментов и жирных кислот. Из-за низкого качества в самом соапстоке увеличивается концентрация механических примесей [14, с.9].

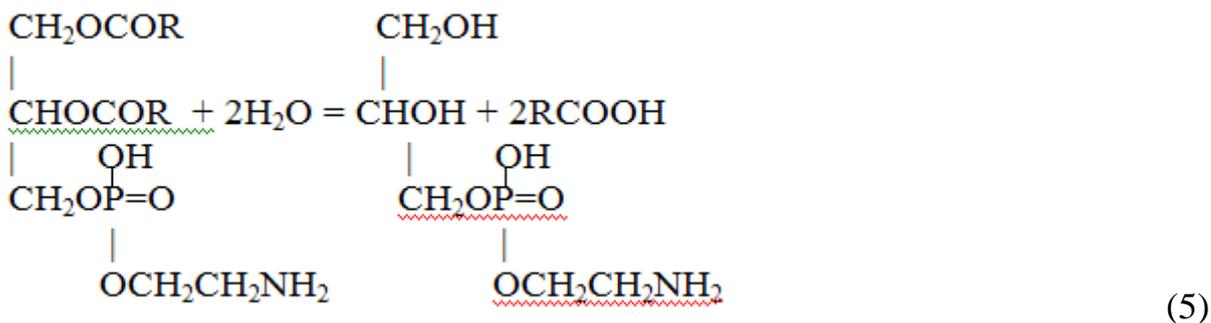
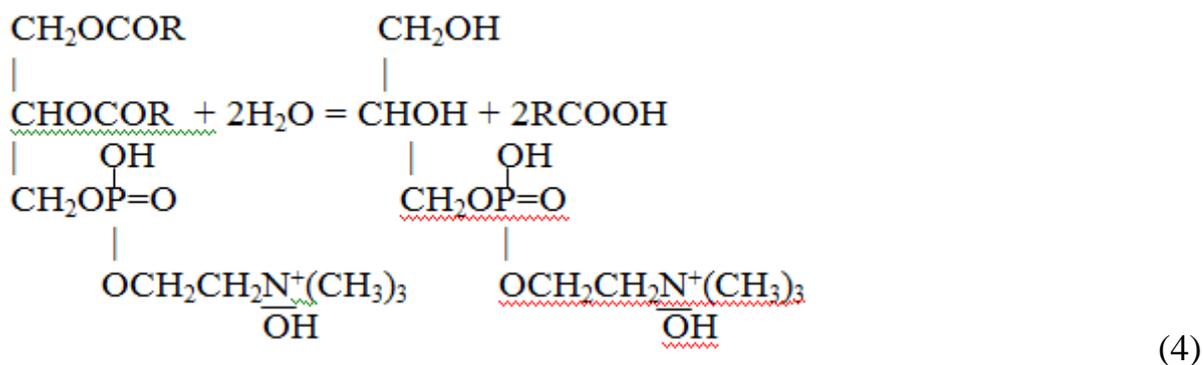
В процессе рафинации, полученный соапсток, содержит неорганические примеси такие, как песок, глина, грязь, коррозионный металл.

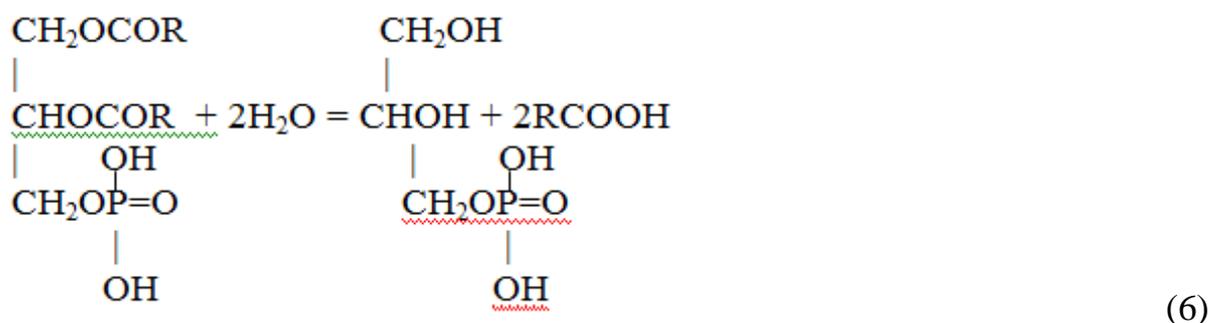
Органические вещества содержат: а) лецитин, кефалин, которые ведут к реакции образованию мыла [14, с.11].

Исследовано, что в процессе рафинации из состава подсолнечного масла полностью удалить фосфатиды невозможно. Их количественный состав варьируется и может достигать 1%. Однако использование процесса рафинации на хлопковом масле позволяет полностью удалить фосфатиды из состава соапстока [14, с.11].

При хранении соапстока происходит полный или частичный гидролиз фосфатидов, который приводит к образованию жирных кислот и водорастворимого остатка [14, с.11].

Химический механизм полного гидролиза фосфатидов различного состава представлен уравнениями 4-6.





б) Неомыляемые вещества, которые не вступают во взаимодействие с щелочью с образованием мыл [17].

Из-за своей полярности на поверхности мыла концентрируются токоферолы и фитостеролы. Щелочная нейтрализация необходима, но в процессе образуются более 80% вышесказанных, не омыляемых веществ [18].

Для удаления из состава нежелательных компонентов используется обычная дистилляция. 30% от общей массы отгоняется при температуре 185°C. Дальнейший нагрев до 250°C приводит к снижению на 50% от общей массы [19]. Дистилляция проводится при пониженном давлении. Устойчивую окраску дистиллированным жирным кислотам придают токоферолы, которые перегоняются при температуре 250°C в вакууме не теряя активности и, обладая антиокислительными свойствами [20].

При работе с высокими температурами непредельные углеводы образуют неконтролируемые побочные реакции, ведущие к нарушению химического состава. Содержание непредельных углеводов варьируется от 15% до 20% [21].

в) Пигменты – химические вещества, придающие окраску полученному маслу, которые в свою очередь делятся на 2 типа: водорастворимые и не реагирующие с водой [22].

Госсипол является характерной чертой только для хлопкового соапстока. Придает маслу желтый цвет и требует удаления на стадии производства, из-за своей токсичности. Такая токсичность обусловлена наличием гидроксильных групп с разными кислотностями [23].

Для удаления из состава госсипола используется NaOH. В процессе взаимодействия щелочи с гассиполом происходит реакция окисления, где концом реакции является потемнение щелочи в черный цвет. Гомологи гассипола химически нейтральны и не требуют точечной экстракции [24].

Присутствующие в составе, белки (аминокислоты) при повышении температуры вступают в реакцию с гассиполом. Характерным признаком наличия госсипротеидов является синий цвет соапстока [25, с.88]. При обработке соапстока серной кислотой для разложения мыла он приобретает синий цвет, так как серная кислота является сильным возбудителем реакции госсипола и его производных. В результате реакции образуются госсифосфатиды, которые концентрируются на поверхности слоя и могут быть свободно удалены из состава [25, с.107].

г) Металлы переменной валентности (железо). В результате коррозии резервуаров, где хранится соапсток, возможно попадание с состав частиц железа. Являясь активным катализатором, при минимальных объемах происходят нежелательные реакции. Реакция окисления нежелательно, что приводит к значительному ухудшению качества жирных кислот [26].

Переработка соапстока позволит снизить затраты предприятия на размещение отходов, получить дополнительные востребованные продукты, что будет соответствовать современным требованиям экологии и ресурсосбережения [4, с.15].

В работе [27,28] изучены отходы масложировой промышленности (соапсток, диатомит) как технологическая активная добавка для резиновых смесей.

### 1.2.2 Состав и структура диатомита

Диатомит – органическая тонкопористая порода, представленная в виде отложений мелких водорослей. Весом диатомиты варьируются от 250-300 кг/м<sup>3</sup> и достигают 500 кг/м<sup>3</sup> [29].

Диатомит – органическое отложение, делящиеся на морское и земной происхождение. Растущие 5 млн. лет назад водоросли - диатомей дали свое название этому минералу. Известно, что диатомиты земного происхождения имеют круглую, игольчатую форму. В то время как разнообразие диатомитов морского происхождения велико [30].

В зависимости от происхождения, диатомиты различаются по окраске. Цвет может быть как белым, так и светло-желтым, иногда имеет буроватый цвет. На окраску влияет наличие растительных остатков оксидов железа различных валентностей и территории, где был добыт сам диатомит.

Прочность диатомита напрямую зависит от времени его образования [31]. В составе диатомита содержится до 60% растворимых веществ. Поверхность диатомита полностью пронизана порами с различными размерами, начиная с наноразмеров, заканчивая порами до 1 мкм. Все поры четко упорядочены по размерам, влияя на низкую плотность диатомита, но с хорошими теплоизолирующими свойствами. Диатомит способен выдержать температуру нагрева до 1000°C

Благодаря структурированному наличию пор теплопроводность равна 0,05-0,1 Вт/м·К. Плотность составляет 200-350 кг/м<sup>3</sup>. Однако из-за наличия механических примесей не всегда точная. При добавлении асбеста в диатомит смесь является теплоизоляционным материалом. Диатомит славится своей звукоизоляцией [32].

Основной целью применения диатомита является изготовление фильтров на его основе, в виду его высоко пористости.

Для фильтрации масла используют диатомитовый порошок, объемом 3% от общей массы масла. На подготовленный диатомитовый фильтр подается подогретое масло (дабы избежать кристаллизации). Началом процесса фильтрации может служить выход первых мутных капель, где после выходит

осветлённое масло. В зависимости от типа фильтра и количества используемого диатомита, варьируется давление 0,25–0,50 МПа. Наличие высокого давления ведет к ускорению реакции фильтрования. Отключение высокого давления возможно только в тех случаях, когда фильтр требуется регенерировать или заменить.

Диатомитовый фильтр используется на конечной стадии вымораживания, с целью предотвращения образования восками твердых кристаллических решеток. Учеными доказано [33], что до 50% жиров сконцентрировано на его порах. Технические характеристики и физико-химические показатели исходного диатомита приведены в таблице 2 [34].

Таблица 2 – Технические характеристики и физико-химические показатели исходного диатомита

Показатель	Значение показателей
1	2
Цвет	От сероватого до светло-бурого
Химический состав, % мас.	SiO <sub>2</sub> -70-90; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2,5-4,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -до 4; CaO-0,4-0,6; MgO-0,5-1,1
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2000-2700
Пористость, %	70-90
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	20-50
Размер пор, нм	До100
Потери при прокаливании, % масс.	4- 6
Показатель	Значение показателей
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,0 - 2,6
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	0,7-0,9
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	50•10 <sup>3</sup>
Суммарный объем пор, м <sup>3</sup> /кг	1•10 <sup>-3</sup>
Механическая прочность:	
Измельчаемость, %	не более 4
Истираемость, %	не более 0 5

В зависимости от истории происхождения, полученный диатомит имеет адсорбционную способность, свои каталитические свойства, а также имеет различие в некоторых физических характеристиках [35].

### 1.2.3 Характеристика отбелной глины

С каждым годом увеличивается доля производства рафинированных масел. Заключительным этапом в производстве является процесс отбелки. Отбелка проводится с целью полного удаления красящих веществ из состава масла. Общеизвестным способом проведения отбелки является использование отбеливающих порошков. Благодаря высокой адсорбционной способности, порошки способны удерживать на своей поверхности красящие вещества и быть удалены. Дешевым и эффективным способом является использование отбеливающей глины [36].

При невозможности регенерирования адсорбента, отбеленную глину следует утилизировать отход 4-го класса. Такие отходы относят к пожароопасным, ведь на поверхности отбеливающих глин находятся продукты окисления растительного масла.

Начиная с 2000-ых годов объем отходов масложировой промышленности увеличивается на 11-12%. Это связано с ежегодным ростом производства растительного масла. На сегодняшний день, объемы отходов достигают 50 тыс. тонн в год. Все эти отходы отправляются на полигоны с дальнейшим захоронением под землю. Нередко были замечены нарушения технологических правил с сжиганием отходов [37, с.4].

Для адсорбционной рафинации хлопкового масла, идущего на гидрирование и приготовление саломаса, на Шымкентском масложиркомбинате (АО «ШымкентМай») используют активированные отбелные глины - алюмосиликаты и природные бентонитовые глины, которые проходят предварительную химическую обработку кислотами. При взаимодействии с кислотами растворяется некоторое количество кальция, магния, железа, алюминия и других элементов. Как следствие, возрастает пористость адсорбентов. Перед использованием отбелную глину промывают водой, сушат и измельчают. Отбеливающая способность активированной глины превосходит исходную в 2 раза и более. Хлопковое масло и активированную отбелную глину в количестве 0,5л, 5% массы масла помещают в аппарат с мешалкой, обогревают глухим паром, и тщательно перемешивают (20...30 мин. при температуре 30...95 °С).

1942 г. - открыт и осуществлен запуск производства «Чимкентского масложирового комбината». Первоначальная мощность – 280 тонн/сутки, рассчитанная на переработку семян хлопчатника [1, с.103].

С годами мощность увеличилась до 1150 тонн. Были освоены новые виды переработки масличных культур, несколько раз проводилась модернизация производства. Предприятие расширило ассортимент выпускаемой продукции за счёт освоения технологии переработки других видов продукции: семян подсолнечника, сафлора, бобов сои, рапса, горчицы и сурепицы, технико-экономические показатели были значительно увеличены.

1993 г. - на базе «Чимкентского масложирового комбината» было создано акционерное общество «ШымкентМай». За 20 лет работы предприятие полностью восстановило свои мощности и, более того, даже превысило прежние показатели [1, с.103 ].

АО "ШымкентМай" создано в 1993 году на базе масложирового комбината, построенного и пущенного в эксплуатацию в 1942 году. Предприятие является одним из крупнейших среди аналогичных предприятий в Республике Казахстан и СНГ [1, с.103].

Основным видом деятельности АО «ШымкентМай» является:

- переработка масличных культур: семян хлопчатника, подсолнечника, сафлора, бобов сои;

- производство высококачественных растительных рафинированных дезодорированных и недезодорированных масел, идеальных для приготовления любых блюд, являющихся важным пищевым продуктом, определяющих продовольственную безопасность страны;

- производство кормовой продукции для крупнорогатого скота из остатков переработки семян подсолнечника/хлопка;

- производство хозяйственного мыла и госсиполовой смолы (гудрон) [38].

Поступая на рамочные прессы, под давлением 3 кг/см<sup>2</sup>, при температуре 90<sup>0</sup>С происходит процесс фильтрации масла. Отработанные фильтры утилизируются и собираются в специальных тарах. Для увеличения КПД используют инертный газ, который продувают под высоким давлением. Отбеленное масло, очищенное от красящих пигментов, отправляется на дальнейшую щелочную рафинацию.

Прошедшее полный цикл работы, отбельные глины в своем составе содержат до 30% жира. Этот жир следует также извлечь из состава глин:

Метод флотации. После химической обработки 5% NaHCO<sub>3</sub> в течении 3 ч к раствору добавляется 20% NaCl, где на протяжении дальнейших 6 ч происходит отслаивание смеси. Полученный верхний жировой слой можно использовать в качестве рециркулята, а нижний слой – отбельной глины складывается в специальные тары для утилизации.

Экстракционный метод. Используя бензин в качестве экстрагента, можно экстрагировать остатки жира из состава глин.

Объем образования жирных глин составляет примерно 5-5,5 тыс. т (в пересчете на жиры) за год. Отбельные глины так же, как и другие жиросодержащие отходы масложировой промышленности, оцениваются в зависимости от количества, содержащегося в них жира [1, с.103].

Эксперименты по определению химического состава и технологических свойств отбельной глины доказали, что технология производства не влияет на ее показатели. Отбельная глина представляет из себя гущеобразную массу с оттенками бело-серого цвета, нейтральной кислотностью с количеством влаги в отбельной глине 3%.

#### 1.2.4 Обзор областей использования отходов масложировой промышленности (соапсток, диатомит, отбельная глина)

*Обзор областей использования соапстока.* В настоящее время область применения соапстока имеет тенденцию к расширению. Соапсток находит применение в таких областях как металлообработка, строительство и горнорудная промышленность. Так, например, в качестве гидрофобизирующих добавок для обработки строительных материалов используют кубовые остатки, полученные от разгонки жирных кислот на фракции. Содержание высших жирных кислот от C<sub>20</sub> и выше [39, с.58; 40]. Высшие жирные кислоты и нерастворимые кальциевые, цинковые и алюминиевые мыла намного снижают капиллярный подсос влаги, благодаря этому повышается водонепроницаемость строительных изделий. Гидрофобные свойства появляются благодаря тому, что

гидрофильные группы жирных кислот взаимодействуя с карбонатами или оксидами кальция, магния, образуют на их поверхности тонкие слои нерастворимых в воде кальциевых и магниевых солей, имеющих гидрофобные свойства [41, с.7; 42, с.150].

Так, авторами [43] предложено для приготовления гидроизоляционной композиции вместе с битумом и резиновой крошкой использовать кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков при соотношении компонентов: битум – 35-40%; резиновая крошка – 8-10%; кубовый остаток-57-51%. Кубовый остаток в гидроизолирующей композиции выступает в роли стабилизатора, пластифицирующего наполнителя и гидрофобизатора. Синергетически усиливает водоотталкивающие свойства нефтяного битума и придает ему добавочную пластичность [39, с.59; 44, с.13, с.25, с.64].

Битумные вяжущие в процессе их работы в дорожных покрытиях подвергаются воздействию комплекса атмосферных факторов и с течением времени изменяют свои свойства, вопрос о промышленном производстве недорогих битумных вяжущих на основе вторичных ресурсов имеет актуальное значение. При введении в асфальтобетонные смеси анионоактивных поверхностно-активных веществ, происходит улучшение адгезии битума к минеральному наполнителю. Установлено, что в данной системе закрепление карбоксильных соединений на поверхности наполнителей происходит в двух формах: молекулярной и ионной [41, с.8]. Поэтому предварительная активация минеральной поверхности необходима [41, с.11].

Производство каучука или РТИ невозможно представить без использования высших жирных кислот [37, с.7; 45]. Например, высшие жирные кислоты фракции  $C_{17}$ , к которым относятся олеиновая и стеариновая кислоты и их смеси, являются эффективными пластификаторами и активаторами вулканизации каучуков [46, 47, 48].

Стеариновая кислота является наиболее широко используемым диспергатором. Но, исследованиями установлено, что, она не относится к самым эффективным диспергаторам. Для повышения степени диспергирования стеариновую кислоту можно заменить на соли цинка [49].

Взяв за основу отходы подсолнечного масла изобретены такие технологические добавки:

- на стадии вымораживания был получен компонент ОМК-В, представляющий собой композицию химических и физических противостарителей;

- модификатор ВЦ, который представляет собой смесь продуктов реакции отхода стадии вымораживания с цинковыми белилами [50].

Добавки имеют ряд преимуществ относительно оксидов цинка. Они лучше распределяются в РТИ, при этом оказывая диспергирующее влияние. Также технологически-активные добавки, содержащие цинк, позволили полностью заменить оксид цинка. Эти добавки пастообразные, поэтому не пылят, хорошо распределяются в резиновых смесях [51].

Также установлено, что при использовании смеси жирных кислот обеспечивается необходимая скорость вулканизации. При введении смесей высших жирных кислот улучшаются вулканизационные и реологические показатели резиновых смесей и вулканизаторов. Благодаря этому, в рецептурах резиновых смесей можно вместо мягчителей нефтяного происхождения использовать смеси высших жирных кислот, выделенных из соапстока производства растительного масла [52].

Для определения качества зимних шин, помимо основных по требованиям ГОСТ, требуется определить такие показатели, как температура стеклования и твердость резин. При замене нефтяных пластификаторов на ненасыщенные жирные кислоты, обладающие йодным числом выше 120, доказано значительное повышение физико-механических свойств [53].

Благодаря равномерному распределению хелатного цинка в текстуре каучуковой матрицы доказано [54, с.144], что таким способом можно полностью заменить оксид цинка. Использование хелата цинка ведет к более быстрым и планомерным реакциям с серой и ускорителями [55, с.55].

В качестве перспективных модификаторов резиновых смесей можно рассматривать фосфолипиды, входящие в состав фосфолипидного концентрата, который является побочным продуктом физической рафинации растительных масел. В работе автора [54, с.146] проведены исследования по модификации фосфолипидами каучука СКИ-3 в массе. Установлено, что оптимальным количеством фосфолипидного концентрата, способствующего снижению вязкости по Муни каучука, улучшению пласто-эластических свойств и увеличению когезионной прочности резиновых смесей на его основе и сопротивления раздиру вулканизаторов является 3 масс.ч на 100 масс.ч. каучука. Показано, что фосфолипидным концентратом в рецептурах резин можно заменить нефтяное масло ПН-6 и полученные резины обладают более высокой термостойкостью по сравнению с резинами на основе исходного СКИ-3 [54, с.164].

На сегодняшний день имеет технология по утилизации продуктов гидрирования рафинированных масел [56]. Современные эксперименты доказали о возможности использования гидролизата в качестве компонента РТИ. Его повышенная способность к диспергированию компонентов, а также малое количество его в составе ведет за собой повышение вулканизации. Используя гидролизаторы растительных масел, это в свою очередь приводит к образованию строгой предсказуемой сети вулканизата [55, с.7].

В патенте [56] авторами предложен активатор-диспергатор содержащий, продукт гидролиза и дистилляции соапстока хлопкового масла - смесь олеиновой и пальмитиновой кислот, использование обеспечивает повышение степени диспергирования ингредиентов резиновой смеси, увеличение скорости вулканизации и динамической выносливости резин. Также решаются задачи расширения ассортимента активаторов-диспергаторов и вопрос утилизации отходов производства.

Авторами работ [57-59] предложена технология получения реагента депрессорного действия на основе этерифицированных жирных кислот и малеинового ангидрида (ЭЖМА), который проявляет депрессорные свойства при добавлении к нефти с высоким содержанием парафинов. Для этерификации с бутиловым спиртом использовали жирные кислоты хлопкового соапстока, начиная от твердых фракций углеводородов C<sub>16</sub>.

*Обзор областей использования диатомитов.* Природный диатомит используют как обделку тепловых печей. Измельченный диатомит служит отличным реагентом для покрытия крыш, изоляции труб от коррозии, для изготовления материалов по утеплению стен.

В работах [60,61] разработана технология получения компоста на основе продукта рафинации растительного масла, а также питательных добавок для растений.

В некоторых работах [62] использование диатомита нашло свое отражение в качестве микро добавки состава смазки, для придания ей отбеливающих свойств.

Зная о том, что ежегодно объемы получаемого масла увеличиваются, то логично увеличиваются и объемы получаемых адсорбентов. Стоит задуматься о способах переработки многотоннажных отходов крупных производств. Ведь в составе отработанных отходов имеется более 40 полезных веществ, которые можно использовать в дальнейшей переработке.

Также диатомит, ввиду особенностей химического состава и кристаллического строения, возможно использовать для удаления из водных сред ионов тяжелых металлов [63], в частности, ионов Zn<sup>2+</sup> [64], Cu<sup>2+</sup> [65], Cr<sup>6+</sup> [66].

По данным литературы [24, с.2; 25, с.303; 35, с.57; 67-79; 80, с.4773] отработанные адсорбенты находят применение в различных отраслях промышленности.

Использование диатомита можно считать как компонент РТИ. Основными его плюсами является то, что в качестве добавки диатомит является полу усиливающим наполнителем [81].

Еще одним способом применения для диатомита можно рассматривать как использование его в качестве добавки для производства полимеров.

*Обзор областей использования отбельных глин.* В работе [82] приведены исследования по использованию отработанной отбельной глины в области бурения и других отраслях промышленности по следующим основным целевым направлениям практической деятельности:

- в производстве модифицированных глинопорошков для приготовления буровых растворов;
- в качестве структурообразователя на стадии приготовления технологических жидкостей для глушения скважин;
- в качестве поглотителя нефтепродуктов с целью очистки загрязненных водных поверхностей;
- в качестве компонента для комбикормов.

На сегодняшний день нету подтвержденных работ, подтверждающих 100%-ое использование отходов для производства резин. В докторской диссертации описаны возможности применения отходов (соапсток, диатомит, отбеленная глина) в качестве добавок для рецептуры РТИ.

### **1.3 Применение жирных кислот и их производных в резинотехнических изделиях**

Высшие жирные кислоты и их соли находят широкое применение в резинотехнической промышленности в качестве модифицирующего, диспергирующего, активирующего компонента [27, с.52; 28, с.53; 61; 80, с.4774; 83-85].

#### **1.3.1 Применение жирных кислот**

В качестве пластификаторов в современной технологии получения РТИ используется стеариновая кислота [25, с.308, 309]. Нередко стеариновую кислоту используют в качестве активатора РТИ, с целью повысить качество готового продукта. Использование стеариновой, олеиновой кислоты ведет к увеличению скорости вулканизации. Благодаря добавке жирных кислот резиновая смесь практически не прилипает к валкам вальцев [86-88]. Доказано [42, с.134; 89, 90], что использование жирных кислот ведет за собой повышение дисперсионной способности наполнителей резиновой смеси. В работах [55, с.37] указано о способности жирных кислот являться активными компонентами в процессе вулканизации.

С целью понижения вязкости, а также легкой формовки готового продукта, следует наличие в составе вулканизата до 3% стеариновой кислоты [89,90].

Изучая труды авторов [91-95], смесь S и Zn и жирных кислот дает между собой комплекс, получивший свое название, как действительный агент вулканизации. Однако требует учесть, что добавление жирных кислот в состав вулканизата следует вести по оптимальной пропорции, ведь при нарушении дозировки свойства РТИ значительно ухудшаются, а такие показатели как эластичность и прочность на разрыв доказывают о полной неработоспособности таких изделий.

В качестве производства всех резин независимо от происхождения требуется использование стеариновой кислоты. Наличие в составе 3-4% ведет к значительному улучшению вулканизации. Благодаря своей активности стеариновая кислота, вступая в реакцию с оксидами металлов, стабилизирует процесс получения вулканизата [42, с.211; 55, с.51]. Еще одним назначением добавки стеариновой кислоты в состав смеси являются ее смягчительные свойства [96]. Находящиеся в составе стеариновая кислота из-за своих химических свойств ведет к лучшему выходу девулканизата при нагреве температуры 160-200°C [97].

Актуальным становится вопрос о замене стеариновой кислоты на синтетические производные от нефти жирные кислоты. В работах [55, с.66]

были упоминания о использовании нефтепроизводных жирных кислот в качестве компонента для производства РТИ.

Однако, в той же работе [55, с.68] были даны сравнения качества РТИ на основе синтетических и натуральных кислот и доказано о значительном превосходстве природных компонентов. Авторами [55, с.98, 99] было дано заключение о невозможности обеспечить в полном объеме то количество требуемых жирных кислот для производства РТИ. Проводились испытания о возможности использования совместных смесей жирных кислот. Такие смеси показали низкокачественный физико-химические характеристики: изделия прилипали к формам, быстро изнашивались, а их прочность не могла быть сопоставима с оригиналом.

Проведено дальнейшее изучение авторами [100,101] о возможности применения жирных кислот высокомолекулярной фракции  $C_{21}$  и выше. В резиновые смеси стандартных рецептур на основе СКН-26М, СКМС-3ОАРКМ-15, СКИ-3 и СКЭПТ-50 вводили СЖК фракции  $C_{21}$ - $C_{25}$ .

Наряду с опытными смесями были приготовлены резиновые смеси, содержащие неочищенные СЖК фракции  $C_{17}$ - $C_{20}$  и стеариновую кислоту.

Эксперименты показали, что жирные кислоты данных фракции равны по своим показателям органических жирных кислот. В работах указано о возможности добавления до 10 синтетических жирных кислот для повышения физико-химических показателей. Использование данной смеси повышает качество получаемого готового продукта. Однако экономическая тенденция потребления нефтепродуктов увеличивается и ведет к большим капитальным затратам в качестве компонента для резиновых смесей. Использование нефтепродукта приведет к значительному росту цены на готовый продукт, а также к модернизации технологических цепочек производства резины, что является не целесообразным. Следуя из этого, тенденцией в производстве резин можно назвать отказ от использования жидких углеводородов в пользу использования углеводородов органического происхождения [101, с.54].

### 1.3.2 Применение растительных масел в производстве РТИ

Следуя тенденциям современного мира и ужесточению экологических требований для резиновых изделий, все более обширней находят своей применения растительные масла из семян льна, подсолнечника и хлопка. Полученные рафинированные масла даже в своем небольшом объеме служат в качестве мягчителя резины. Однако все еще трудно полностью отказаться от нефтепродуктов в виду дороговизны всей переработки отходов производства растительного масла [42, с.338].

Фирма Nokian Hakkareliitta 4 первым сделала шаг к использованию чисто органических компонентов для производства своих шин [25, с.333; 42, с.90].

#### 1.4 Технологические добавки на основе жирных кислот и их производных

На сегодняшний день в мире нет идеальной рецептуры и оптимальных путей переработки резиновых смесей. Эти темы являются актуальными для ученых со всего мира. Начиная с середины 1900 г., для технологии получения резиновых изделий было решено использовать добавки. Известны более тысячи рецептур, где используются различные добавки в дополнении к основным ингредиентам РТИ [102].

Для модернизации той или иной физико-технологической характеристики используются различные добавки. Добавки выполняют функции молекулярных и структурных модернизаторов. Эти же добавки могут быть использованы в качестве диспергатора или вторичного активатора. Одна добавка может выполнять одну или несколько функций. Ярким примером могут быть жирные кислоты растительных масел. Добавление этих веществ в состав требует точности, ведь характеристики получаемой смеси будут рвануться от количества используемой добавки [103].

На территории РК пользуются популярностью импортные ТАД, ведь в стране не существуют заводов по их производству. ТАД фирм является высококачественным компонентом, но качество обуславливается высокой ценой. В качестве таких продуктов используются: «Struktol» (смесь цинковых солей ненасыщенных жирных кислот), «Ultra-lube» (смесь амидов, эфиров и солей металлов), «Ultra-flow» (цинковые соли жирных кислот). Из отечественных марок наиболее широко распространены: «Цинол» (смесь цинковых, кальциевых солей жирных и смоляных кислот), «Технол» (смесь цинковой соли жирной кислоты и простого олигоэфира), «Диспактол» (композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой), «Оксанол» (смесь полиэфиров синтетических спиртов) [50, с.20].

Все больше работ в области производства резины описывается использование технологических добавок. Тенденции связаны с тем, что добавление даже небольшого количества добавок в смесь вулканизата значительно изменяет процесс вулканизации и физические характеристики готового продукта. Добавление всего лишь 5% технических добавок ведет к повышению/понижению эластичности, увеличивается прочность изделия. Такие добавки влияют и на структуру вулканизата и могут быть использованы в качестве пластификатора или вторичного активатора.

Подобрав оптимальный процент таких добавок, приведет к улучшению получаемой продукции. Правильный подбор ведет к улучшению рецептуры и разгрузки технологической цепочки; снижается количество добавок в качестве мягчителей; улучшается смешивание; повышается стабильность процессов. Зная нужный состав, это облегчит и формовку полученного вулканизата на вальцах [104,105]. В работах [106-109] указано, что технологический процесс значительно ускорился, а полученная масса менее агрессивна к аппаратам; добавки снижают и накопление электрического заряда, в свою очередь ведущие к увеличению готовой продукции при тех же затратах.

На сегодняшний день, технологические добавки представлены в виде комплекса добавок. Смеси жирных кислот, а также соли цинка и кальция, различные ПАВ придают этим добавкам свойства одновременно воздействовать на различные физико-технологические характеристики. Для различия этих смесей было применено деление по группам [25, с.159]:

1. Технологические добавки, в основе которых лежат производные жирных кислот;
2. Технологические добавки из низкомолекулярных олигомеров;
3. Технологические добавки, в составе которых используются высококипящие полигликоли;
4. Технологические добавки, в состав которых входят смолы и их гомологи

Зная состав технологических добавок, можно определить, как они действуют в смеси вулканизата: диспергаторы наполнителей, гомогенизаторы, регуляторы взаимодействия каучук-наполнитель; активаторы и вторичные ускорители вулканизации.

### **1.5 Использование растительных масел и сопутствующих продуктов их производства для создания технологических добавок к эластомерам**

Вопросы, связанные с регенерацией и дальнейшим применением отработанных шин и резиновых изделий, имеют актуальное значение [102, с.311].

В настоящее время основным направлением их переработки является получение регенерата, применяемого преимущественно в качестве наполнителя резиновых смесей и как добавки в неответственные изделия. Благодаря совершенствованию рецептур регенерата с применением технологических активных добавок можно решить задачу о сроке годности РТИ и технологии получения готовой продукции [12, с.99; 110].

Более 90% всех добавок в резиновой смеси являются продуктами нефтепереработки. Использование нужного сырья ведет к стабильному повышению цен на РТИ. Еще одной проблемой является сложность внедрения производства резин на заводы по переработке нефти. Суммируя данные проблемы можно сказать о использовании технических добавок на альтернативном сырье – отходы масложировой промышленности.

Учитывая потенциал масложировых предприятий Казахстана, важным является вопрос переработки вторичных ресурсов с целью создания отечественных конкурентоспособных продуктов на основе соапстока после нейтрализации масел и жиров.

Авторами [111] для повышения качества эластомерной композиции следует использовать технологически активные добавки. Использование разных добавок и ротируя их объем в составе, можно получать совершенно новые рецептуры и технологические процессы получения РТИ. Механизмом действия всех активных добавок является взаимодействие на внутримолекулярном уровне смеси. Как было сказано ранее, добавки понижают

деструкцию сырья на всех этапах производства, позволяют снизить температуру смешения (ведет к увеличению количества получаемого продукта). Ввод в состав 1-2% добавки приводит к повышению смешиваемости других компонентов резиновой смеси (уменьшается время смешения, уменьшается количество затрачиваемой энергии). Добавки благоприятно влияют на технологические аппараты производства – понижается агрессивность смеси к металлу оборудования, смесь легко отходит от поверхности аппарата, а также не оставляет загрязнений. Использование добавок ведет к применению непригодных для обработки смесей, улучшая их характеристики до приемлемых показателей работы над ними [112].

Использование ТАД ведет к стабильности смеси для вулканизации, повышая однородность и предсказуемость получаемого продукта.

В рамках данной задачи в настоящее время на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств» в соответствии с ГБ НИР Б-21-03-01 по теме: «Разработка технологии получения полифункциональных гелей образующих полиэлектролитов, ПАВ, композиционных полимерных материалов, высокотехнологических резиновых смесей и ингредиентов для резиновой промышленности» ведутся работы по замене и применению в качестве реагента отхода масложирового производства. Основной целью работ является поиск оптимального состава смеси, дальнейшей регулировки физико-технологических свойств согласно требованиям ГОСТ и возможностью ввода данных смесей на производство. Учитывая все это требуется прийти к максимальной возможности снижения количества компонентов в регенерате [102, с.314].

Одним из возможных направлений использования отходов масложировой промышленности (соапсток, ОДСВ, ОГСА) является их применение в производстве резиновых изделий в рецептуре регенерата.

### **Выводы аналитического обзора**

1. Увеличиваются тенденции использования органических компонентов, в качестве добавки для получения резиновых изделий. Являясь нескончаемым и возобновляемым источником реагентов, можно заверить то, что в скором времени такие добавки полностью сменят нефтехимическое сырье. Используемые компоненты, как ОДСВ, жирные кислоты получается при производстве масла, где они являются не используемым отходами. Большой интерес к ним проявляется так как эти отходы являются конечным продуктом производства масла;

2. Приведённый литературный обзор показывает, что к технологическим активным веществам следует причислять такие вещества, при добавлении которых в резиновую смесь в малых количествах, может привести к изменению свойств резиновых смесей и влиять на эффективность проведения таких технологических процессов как смешение, вальцуемость, экструзия, вулканизация. Технологические активные добавки в резиновых смесях действуют как: диспергаторы наполнителей, гомогенизаторы, регуляторы

взаимодействия каучук-наполнитель; активаторы и вторичные ускорители вулканизации. Помимо этого, технологические активные добавки шинных регенератах действуют как мягчитель и активатор вулканизации.

В зависимости от вида рафината, технологических условий и методов хранения соапсток имеет различный состав. Из-за широких пределов физико-химических характеристик меняется и сам соапсток. Состав соапсток можно поделить на 2 группы:

- жирные кислоты, мыла – все это вещества жирового происхождения;
- кислоты, спирты, соли металлов – вещества нежирового происхождения.

Для всех развивающихся и развитых стран вопрос о переработке отходов в качестве вторичных ресурсов рассматривается, как актуальная тема для производства. Хотя, доказав возможность использования отходов, в качестве сырья на сегодняшний момент не существует самостоятельно и полностью независимого от использования нефтепродуктов производства резины. Нет четкого и полного ответа на оптимальный состав и технологическую цепочку с использованием вторичного сырья [113]. Учитывая потенциал масложировых предприятий Казахстана, важным является вопрос переработки вторичных ресурсов с целью создания отечественных конкурентоспособных продуктов на основе отходов масложировой промышленности после рафинации растительных масел, что требует дальнейших исследований в этой области. Для производства каучука, РТИ, линолеума, красок теоретически можно использовать полученные жирные кислоты из отходов масложировой промышленности – соапсток и ОДСВ [114].

Из-за использования сырья нефтепроизводства обуславливается высокая цена на резиновые изделия. Сложным момент является то, что невозможно сгруппировать 2 крупных производства – нефтехимическое производство масла [53, с.555]. Требуется логистическое соединение, ведь использование отходов является таким же важным этапом любого производства.

В связи с вышеизложенным, целью исследований являлось исследование влияния отходов масложировой промышленности на свойства РТИ.

В соответствии с поставленной целью решались наши задачи.

## 2 ПОДБОР СЫРЬЯ, ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования рассматривали:

- отходы масложировой промышленности (соапсток, ОДСВ, ОГСА, ТОО Арай, г.Шымкент) [116].
- выделенные жирные кислоты из соапстока[115],
- шинный регенерат (таблица 3) [117,118]
- модифицированный шинный регенерат (таблица 4) [119]
- резиную смесь для подрельсовой прокладки ОП 356, ЦП328 ТОО «ЭКО-Шина» (таблица 6) [120];

Таблица 3 – Рецепт шинного регенерата

Ингредиенты	Масс. часть на 100 масс. частей каучука	
Крошка резиновая	100,0	100,0
Мазут	-	20,0
Канифоль сосновая	-	0,50
Активатор Е-215	-	0,15
Кислота стеариновая	6	0,50
Соапсток	-	-
ЖКВС	-	-
Итого	106,0	121,2

Таблица 4 – Рецепт модифицированного шинного регенерата

Компоненты	Состав, масс. ч.
Шинный регенерат*	100,0
Технический углерод	3,38
ОДСВ	-
Итого	103,38
*Примечание - полученный нами шинный регенерат	

Характеристика ингредиентов регенератных смесей приведена в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика ингредиентов регенератных смесей

Наименование	Характеристика
1	2
Крошка резиновая	получена из отработанных шин различных фракций отличного качества. Механическая прочность. Безопасность. Экологичность. Длительный срок службы. Плотность, вес резиновой крошки и другие характеристики зависят от размера фракции, вида и качества первичного сырья [90, с.15].

Продолжение таблицы 5

1	2
Мазут	кубовый остаток атмосферной дистилляции нефти. Вязкий продукт черного цвета, с температурой выкипания фракций свыше 350 <sup>0</sup> С. Мазут - это смесь высоко кипящих углеводородов, в составе которого при дальнейшей вакуумной дистилляции образуется 3 пагона газойлевой (масленной) фракции и гудрона, выкипающего при температуре свыше 500 <sup>0</sup> С, имеющую в своем составе тяжелые компоненты смолы, карбены и карбоиды. Часто в составе мазута встречаются в чистом виде металлы никеля, железа, ванадия, магния, а также их соли [90, с.30].
Канифоль сосновая	ГОСТ 19113-84. Живичная сосновая канифоль (ранее также называли «гарпиус») твердое, хрупкое, стекловидное вещество от светло-желтого до темно-красного цвета. В кусках канифоль полупрозрачна, на изломе блестит, на воздухе со временем разрушается [90, с.30]
Активатор Е-215	Для активации действия ускорителей [90, с.30].
Кислота стеариновая	ГОСТ 6484-96. [СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> СООН]. Молярная масса 284,48 г/моль Плотность 940 кг/м <sup>3</sup> t <sub>пл</sub> - 69,6 °С, t <sub>кип</sub> – 376,1 °С. Стеариновая кислота полностью не растворяется в воде. Используется как мягчитель в рецептуре шинного регенерата [90, с.30].
Соапсток светлых масел	ТУ 10-04-02-80-91- получен при щелочной нейтрализации подсолнечного масла, предназначен для промышленной переработки с целью получения жирных кислот, мыла и других продуктов. Цвет- от желтого до светло коричневого; консистенция при 20 <sup>0</sup> С – маслеобразная; запах – специфический, свойственный соапстоку получаемого из подсолнечного масла; твердые примеси - отсутствуют; Подсолнечный соапсток характеризуется следующими показателями, определенными в соответствии с массовые доли, %: общий жир – 46, в том числе натриевые соли жирных кислот -15; нейтральный жир – 31; влага – 42; фосфолипиды – 2; мыла – 7; неомыляемые и воскоподобные вещества – 3. Основными компонентами в составе его жировой части являются глицериды и жирные кислоты — насыщенные (стеариновая) и ненасыщенные (олеиновая, линолевая) [121; 122, с.143].

Рецепт резиновой смеси для подрельсовой прокладки приведен в таблице 6.

Таблица 6 - Рецепт резиновой смеси для подрельсовой прокладки

Наименование ингредиентов	Масс.часть на 100 масс.частей каучука			
	1	2	3	4
Регенерат	90,00	100	103,38	
Полученный модифицированный шинный регенерат с диатомитом (МШРД)	-	-	-	
Каучук СКИ-3	10,00	-	-	
Сера техническая	3,00	2,3	2,3	
Каптакс	1,50	-	-	
Белила цинковые	3,00	2,7	2,7	
Микровоск	2,50	-	-	

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Ацетонанил Р	1,00	-	-
Углерод технический	10,00	-	-
Сульфенамид Ц	-	1,0	1,0
<i>Стеариновая кислота</i>	-	0,6	-
Итого	121,00	106,6	109,38

Характеристика ингредиентов резиновых смесей приведена в таблице 7.

Таблица 7 - Характеристика ингредиентов резиновых смесей

Наименование	Характеристика
1	2
Регенерат	пластичный материал, получаемый путем переработки изношенных резиновых изделий и отходов резинового производства, способный к вулканизации благодаря наличию в молекулах двойных связей [91, с.18].
Синтетический каучук изопреновый СКИ-3	ГОСТ 14925-79. Непредельность 94-98%, вязкость по Муни при 100 °С (4 мин.) – 55 ÷ 75, $\rho = 40-80 \text{ кг/м}^3$ , $t_{ст} = -68 \div -70 \text{ }^\circ\text{C}$ ., пластичность 0,30 – 0,48. Содержание звеньев: <i>цис</i> -1,4 – 92÷99%, <i>транс</i> -1,4 – 0÷4%, <i>транс</i> -1,2 – 0÷2%, <i>транс</i> -3,4 – 1÷3 % [91, с.10].
Сера техническая	ГОСТ 127.4-93. <i>Вулканизирующий агент</i> , который связывает атомы полимерной составляющей путем образования пространственной сетки (в итоге сырая гибкая основа становится эластичной и прочной резиной); массовая доля серы 99,2 – 99,98 %. Твердое, хрупкое вещество желтого или зеленоватого цвета. В воде практически не растворима, хорошо растворяется в сероуглероде, анилине; в эфирах и бензине растворяется при нагревании, слабо – в спиртах. $t_{пл} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура воспламенения $t_{восп.} = 261 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\rho = 3,07 \text{ г/см}^3$ , при $t = 444,6 \text{ }^\circ\text{C}$ сера кипит, образуя пары темно-бурого цвета [91, с.20].
Каптакс	ГОСТ 739-74 Порошок или цилиндрические гранулы от светло-желтого до желтого цвета. Формула: $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$ . Молекулярная масса-167,25. Предназначенный для применения при производстве резиновых изделий как ускоритель вулканизации [91, с.41].
Белила цинковые (Оксид цинка)	ГОСТ 202-84. Белый порошок $t_{пл} = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\rho = 5600 \text{ кг/м}^3$ , размер частиц 0,11-0,30 мк, чистота - 99,8%. Хорошо диспергируется в смесях. Наиболее широко применяемый <i>активатор вулканизации</i> каучуков общего назначения [91, с.50].
Микровоск	ТУ 38-301-25-11-93. Твердое белое или желтое вязкое вещество без запаха и вкуса, нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в органических растворителях: бензине, хлороформе, эфире, нефтянойсодержит от 40 до 70 вес. % изо- и циклоалкановых углеводородов. Температура вспышки воска - 230°C, <i>противостаритель</i> .
Ацетонанил Р	ТУ 6-02-1116-82. Поли-2,2,4-триметил-1,2-дигидро-хинолин. Кристаллы от желтого до коричневого цвета. $t_{пл} \leq 120^\circ$ (чист.), 84—110°C (техн.). Не растворяется в воде, <i>противостаритель</i> [91, с.63].

Продолжение таблицы 7

1	2
Технический углерод П245	ГОСТ 7535-82. П245 — печной, высокоактивный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, с высоким показателем дисперсности и высоким показателем структурности. Удельная адсорбционная поверхность $119 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , адсорбция дибутилфталата $103 \pm 5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , средний диаметр частиц от 19 до 25 нм., <i>наполнитель</i> [91, с.65].
Сульфенамид Ц	ТУ 6 – 14–867-77.Н - циклогексил - 2 бензтиа-золилдисульфенамид, ЦБС, $R=\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{11})$ . Кремово - или желто-белый порошок, $d=1300 \text{ кг}/\text{см}^3$ , $t_{\text{пл}}=103^\circ\text{C}$ , растворим почти во всех органических растворителях, нерастворим в воде, разбавленных кислотах, щелочах. Растворимость в каучуке 0,5 масс.ч., уменьшает опасность <i>скорчинга</i> , особенно смесей с сажами типа ПМ, <i>ускоритель вулканизации</i> [91, с.74].
Стеариновая кислота	ГОСТ 6484-96. $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$ . Молярная масса 284,48 г/моль. Плотность $940 \text{ кг}/\text{м}^3$ $t_{\text{пл}} -69,6^\circ\text{C}$ , $t_{\text{кип}} - 376,1^\circ\text{C}$ . Стеариновая кислота нерастворима в воде, норастворима в эфире. Стеариновая кислота – блестящие белые, жирные на ощупь чешуйки без запаха и вкуса, плавящиеся при $t - 69,6^\circ\text{C}$ . Она является одной из самых распространенных в природе кислот и входит в состав почти всех жиров, особенно твердых. В хлопковом масле – 2,0 % (масс.), соевом – 4,5÷7,0 % (масс.), подсолнечном – 2,0÷3,0 % (масс.). Она входит в виде глицеридов в состав липидов. Стеариновая кислота используется как <i>технологическая добавка (диспергатор)</i> в резиновой смеси [91, с.87].
ОДСВ	отработанный фильтровальный порошок стадии вымораживания, представляет собой продукт с адсорбированными на его поверхности веществами растительного происхождения. Это пастообразная масса от кремового до жёлтого цвета, содержащая диоксид кремния.
ОГСА	является отходом стадии адсорбции, способна к самовозгоранию; содержит 25 - 40 % жиров

**Смесь жирных кислот.** Полученные жирные кислоты, соапстока имеют коричневый цвет и резкий запах. При комнатной температуре жирные кислоты представляют собой вязкую жидкость с низкой плотностью. Требования к жирным кислотам светлых растительных масел приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Требования к жирным кислотам светлых растительных масел

Наименование показателя	Характеристика и норма
Запах	Специфический для жирных кислот
Цвет	Темно-коричневый
Массовая доля влаги и летучих веществ, % не более	3,5
Кислотное число, мг КОН/г, не менее	80
Массовая доля общего жира, % не менее	90
Примечание – Составлено по источнику [123]	

Согласно ТУ 9145-012-00333693-99 жирные кислоты, все полученные из соапстока светлых растительных масел регламентируются и полностью удовлетворяют требованиям описанных в ГОСТ. Эти показатели описаны в таблице 8 [124].

Качественный и количественный состав смеси ЖК, выделенной из отхода производства подсолнечного масла, представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Качественный и количественный состав смеси ЖК, выделенных из соапстока [125, с.90]

Наименование жирной кислоты	Формула	Температура кипения, °С	Содержание ЖК в смеси, % (масс.)
Каприловая	$C_8H_{16}O_2$	237	2,41
Каприновая	$C_{10}H_{20}O_2$	269	0,57
Лауриновая	$C_{12}H_{24}O_2$	299	3,64
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	248	6,33
Пентадекановая	$C_{15}H_{30}O_2$	339	1,88
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	215	5,95
Пальмитолеиновая	$C_{16}H_{30}O_2$	360-365	0,52
Маргариновая	$C_{17}H_{34}O_2$	227	1,16
Стеариновая	$C_{17}H_{35}O_2$	232	42,33
Элаидиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	234	1,06
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	286	15,72
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	229	3,63
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	230-233	10,63
Бегеновая	$C_{22}H_{44}O_2$	306	0,46
Трикозановая	$C_{23}H_{46}O_2$	399	3,71

Отработанный диатомит – вещество, представляющее собой пасту бежевого цвета, иногда желтого. В его составе содержится диоксид кремния, на поверхности которого адсорбированы вещества растительного происхождения. Смесь представлена триглицеридами и восками, нередко в составе имеются различные пигменты. Количество и состав пигмента варьируется в зависимости от используемого масла и технологии его обработки.

На состав ОДСВ влияют экологические условия прорастания семени, и технология получения масла с использованием диатомитов. В большей степени на ОДСВ оказывает влияние процесс фильтрации. Характеристики проработавшего ОДСВ представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Характеристики проработавшего ОДСВ

Показатель	Диапазон значений
1	2
Процентное содержание оксидов металлов Al, Fe, Ca, Mg, %мас.	30-50
Процентное содержание жирных кислот, полученных на поверхностном слое ОДСВ, % мас.	50-70

## Продолжение таблицы 10

Процентное содержание воска, % мас.	9-14
Число перекисей, моль (1/2)O/кг	6-15

Анализируя таблицу 10, можно сделать заключение, что основными компонентами в жирных кислотах является стеариновая и олеиновая кислота. Применение этих двух кислот можно описать в качестве добавки вулканизату. Эти кислоты выполняют роль мягчителя и вторичного активатора процесса вулканизации.

В работах авторов [27, с.34-51; 126] описано, что стеариновая и олеиновая кислоты используются как техническая добавка для ускорения процесса вулканизации, придаче резиновому изделию стабильной формы и обеспечивающие надежные физико-механические характеристики. В связи с этим на основе соапстока нами получены технологические активные добавки, выделенные жирные кислоты из соапстока (ВЖКС).

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Методы анализа отходов масложировой промышленности

**Методика выделения жирных кислот соапстока.** Способом получения жирных кислот из соапстока является кислотное разложение. Этот метод заключается в разложении мыл и нейтральных жиров концентрированной щавелевой кислотой, отделении кислых сульфатных вод и промывке полученных жирных кислот. Согласно этому методу, соапсток разбавляют водой, нагревают до температуры 80-90 °С, обрабатывают избытком щавелевой кислоты и подают полученную смесь в колонну-разделитель. Разложение проводят при pH=2-2,5 водного слоя. При разделении получают: верхний слой - жирные кислоты, средний слой – неокисленные компоненты соапстока, нижний слой - кислые сточные воды (приложение А) [115, с.1].

### 2.2.2 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и готового продукта

Для получения точных результатов, исключая погрешность, эксперименты были проведены на современном оборудовании, дающие полный анализ результатов физико-химических характеристик, как сырья, так и готового продукта. В диссертации использовались такие эксперименты – рентген, термический анализ, использовался ИК-спектр и электронный микроскоп с тысяча кратным увеличением.

**Рентгенофазовый анализ.** Применяя рентгенофазный анализ можно определить как количественный, так и качественный состав материала.

**Рентгенофазовый анализ** представляет собой рентгенограмму с набором пиков, характеризующих каждую индивидуальную кристаллическую решетку. Интенсивность пиков показывает о количественном содержании того или иного компонента в составе.

Механизмом работы аппарата для анализа являются углы разделения отраженных лучей от кристаллической решетки образца. В зависимости от агрегатного состояния, пики на рентгенограмме будут четкими или практически невидимыми.

Эксперимент сводится к сравнению эталонных рентгенограмм с дальностью прохождения луча ( $d$ ), а также интенсивности ( $I$ )

В процессе эксперимента совпадение значения  $d$  и  $I$  с табличными данными доказывает наличие этого компонента в составе исследуемого. Для выражения зависимости  $I$  от  $d$  используется формула *Вульфа – Брегга*. Формула представлена в виде угла наклона от длины волны (7):

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

где  $d$  - межплоскостное расстояние, нм;

$\theta$  - угол падения рентгеновского луча, град;

$n = 1, 2, 3$  (целое число длин волн);

$\lambda$  - длина волны рентгеновского луча, нм.

Полученные результаты были получены на дифрактометре ДРОН-3М с применением рентгеновских волн длиной  $\lambda = 0,15$  нм. Рабочие показатели аппарата были заданы - скорость изменения наклона 2 град/мин, используемый ток 20 мА, напряжение на аноде-катоде было равно 30 кВ.

Полученные дифрактограммы требуется сравнить и определить с эталонными табличными значениями. Сравнение количества пиков дает нам полное определение состава исследуемого вещества, а также в каком фазовом состоянии они присутствуют в составе.

Определяя количество, следует опираться на интенсивность пиков полученных при рентгенограмме относительно эталонного [127, с.47].

**Дифференциальный термический анализ.** Проводят для определения разности термических анализов, термографиметрического (TG) и дифференциально-термогравиметрического (DTG) анализа отходов масложирового производства проводили на приборе дериватограф марки «DERIVATOGRAPH Q-1500D» (рис. 9).

Эксперимент основан на изменении показателей при тепловом воздействии на элементы.

С помощью ДТА определяется возможность использование протекания химических реакций при повышении/понижении температуры относительно эталонного образца. Метод основан на изменении скорости перехода из одного фазового основания в другой относительно эталона, ведя одинаковый процесс нагрева/охлаждения.

Совместно с нагревом/охлаждением ведется подсчет массы анализируемого вещества. Оба метода заключаются в постепенном нагреве начина с  $0^{\circ}\text{C}$  заканчивая температурой  $1000^{\circ}\text{C}$  с дальнейшей оценкой табличных значений [127, с.48].

**Растровая электронная микроскопия.** Микроскопические исследования отходов масложирового производства проводили на исследовательском

комплексе на базе полиэмиссионного электронного микроскопа Supra SSVP (РЭМ, рис.8; 22; 33; 34).

Метод основан на подаче пучков электронов на поверхность исследуемого образца с целью определить рельефность поверхности.

Пучок электронов с диаметром 5-10 нм подается на верхний слой образца, где, проходя вглубь электроны совершают обратное движение. Фиксируя глубину прохождения электронов, это дает представление о поверхности образца.

Основным назначением растрового микроскопа служит определение рельефа, а также всех изломов впадин на поверхности образца. Преимущества использования растрового микроскопа сводятся к тому, что дается точная характеристика глубины впадин, кривоты изгиба, шероховатости. Полученные результаты позволяют найти и более детально изучить каждую впадину рельефа поверхности. Растровый микроскоп дает более резкую и четкую картинку для объектов сильной пористости поверхности [127, с.50].

**ИК-спектроскопия.** ИК- спектральный анализ отходов масложирового производства проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр ShimadzuIRPrestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologie (рисунки 6;10;23;31;32).

Основой метода инфракрасной спектроскопии является инфракрасное излучение. Все нагретые тела излучают энергию в инфракрасном спектре, длина волны зависит от температуры нагревания - короткая длина волны соответствует более высокой температуре и интенсивности излучения.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Максимумы полос, их полуширина, интенсивность каждой молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, строения, особенностей межатомных сил и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и является ценным при идентификации и изучении строения различных как органических, так и неорганических соединений. При поглощении группами атомов образца электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне происходит поглощение тех квантов, частоты которых соответствуют частотам колебаний молекул. В связи с этим одно из наиболее распространенных применений инфракрасной спектроскопии - это анализ смесей и идентификация чистых веществ. Идентификацию веществ проводят с помощью сравнения полученного спектра с электронными базами спектров. На сегодняшний день базы созданы для множества классов и групп соединений, их количество исчисляется десятками и сотнями тысяч спектров [127, с.48; 128].

### **2.3 Методы испытаний регенератов**

Проведение испытания реализовано в соответствии с ТУ СТ ТОО 070540009816-04-2011 [129]. Для испытаний готовят специальную регенератную смесь с последующей вулканизацией.

Состав смеси и последовательность внесения ингредиентов указаны в таблицах 11,12.

Резиновую крошку взвешенную с погрешностью не более 1 г, смешивают в соответствии с таблицей (11,12) с ингредиентами, взвешенными с погрешностью не более 0,01 г, на вальцах с температурой валков не более 25 °С.

При вальцевании применяют нож, устанавливаемый на вальцах, или обычный нож, применяемый при вальцевании.

Регенерат вальцуют (7,0±0,1) мин при зазоре 1,0 – 1,2 мм. В течение первой минуты регенерат не подрезают, в каждую последующую минуту регенератную смесь подрезают три раза, каждый раз до полного снятия материала с валков вальцов. После каждого подрезания шкурку складывают вдвое и подают боковой стороной в зазор.

По истечении (7,0±0,1) мин вальцы останавливают и устанавливают зазор между валками 1,8 – 2,0 мм, после чего включают вальцы и смесь вальцуют еще (1,0±0,1) мин, дважды подрезая ее до полного снятия с валков вальцов.

По истечении (8,0±0,1) мин после загрузки регенерата на вальцы смесь снимают в виде пластины, которую выдерживают на лабораторном столе в свободном состоянии не менее 6 ч при температуре (20±5) °С.

Для определения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве берут около 250 г смеси, остальную часть (50 г) оставляют для контроля на наличие неразвальцованных частиц.

После вылежки из пластины ножницами вырезают две пластины размерами (130±2) x (170±2) мм. На пластинах должно быть указано направление вальцевания.

Пластины помещают в предварительно подогретые до температуры (143±3) °С вулканизационные формы, обеспечивающие толщину образцов (2,0±0,2) мм, затем формы помещают в пресс и проводят вулканизацию (15,0±0,5) мин при температуре (143±3) °С.

Давление при вулканизации регенератной смеси должно быть не менее 3,4 МПа (35 кгс/см<sup>2</sup>).

Вынутые из ячеек формы пластинки после вулканизации сразу начинают охлаждать проточной водой с температурой не более 20°С в течение (45±5) мин и сразу после охлаждения водой проводят испытания по ГОСТ 269 и ГОСТ 270.

Температура в помещении при испытании образцов должна быть (20±5) °С. Тип образца для испытаний - №1, толщина (2,0±0,2) мм по ГОСТ 270.

Массовую долю золы (X<sub>1</sub>) в процентах вычисляют по формуле [129, с.6]:

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1) * 100\%}{m} \quad (8)$$

где: m – масса регенерата, г;  
m<sub>1</sub> – масса пустого тигля, г;  
m<sub>2</sub> – масса тигля с золой, г;

Таблица 11 - Режим девулканизации

№	Наименование операции	Время, мин
1	Загрузка ингредиентов	10
2	Нагрев смеси в девулканизационном котле до набора давления 1,8 МПа за счет испарения воды при перемешивании лопастной мешалкой (встроенной в девулканизационный котел)	60 - 120
3	Выдержка при отключенных нагревателях при перемешивании с подъемом давления до 2,3 - 2,5 МПа за счет инерции теплопередачи	120
4	Сброс давления пара при остановленной мешалке до 0,1 МПа	15 - 20
5	Окончательный сброс пара при перемешивании до охлаждения смеси до 120 <sup>0</sup> С	15 - 20
6	Выгрузка смеси	10

Таблица 12 - Режим рафинирования

№	проходов смеси	Время, мин
1	Вальцы рафинировочные	3
2	Вальцы рафинировочные	3
3	Вальцы листовальные	3
*Примечание - Допускаемые отклонения - ± 0,2 мин		

За основу шинного регенерата была принята стандартная рецептурная карта для изготовления шинного регенерата:

- с заменой стеариновой кислоты на соапсток;
- с заменой стеариновой кислоты на выделенные жирные кислоты из соапстока;
- модифицированный шинный регенерат с заменой технического углерода на ОДСВ.

#### **2.4 Разработка рецептуры резиновой смеси с применением регенерата**

С целью получения подрельсовых прокладок была взята стандартная рецептура для получения резины:

- с заменой стеариновой кислоты на шинный регенерат с соапстоком;
- с заменой стеариновой кислоты на шинный регенерат с выделенной жирной кислотой из соапстока;
- с частичной заменой технического углерода на ОДСВ;
- с заменой стеариновой кислоты на ОДСВ;
- с добавлением модифицированного шинного регенерата с диатомитом;
- с частичной заменой технического углерода на ОГСА;
- с заменой стеариновой кислоты на ОГСА.

Подрельсовые прокладки применяются в конструкциях железнодорожного пути, используются в качестве амортизаторов под подошву рельсов или под металлические подкладки. Резиновые прокладки в основном эксплуатируются при температурах окружающей среды до -55<sup>0</sup>С до 70<sup>0</sup>С и в действии активной внешней среды: осевое масло, щелочь, повышенная

концентрация озона и кислорода воздуха, действие электрических полей и т. д. [130].

## **2.5 Определение оптимальных параметров смешения резиновых смесей**

Процесс смешения включает несколько этапов: измельчение твердых компонентов, введение компонентов в каучук, диспергирование агломератов, смешение [91, с.48-54].

Механизм смешения компонентов можно рассматривать как деформацию многокомпонентной системы, в результате которой уменьшается толщина полос (слоев) смешиваемых материалов и увеличивается поверхность контакта между ними. Процесс смешения каучука с ингредиентами сопровождается рядом физико-химических и химических явлений, которые существенно влияют на состояние смесей и на само смешение. При смешении происходит диффузия и растворение некоторых компонентов в смеси, что приводит к более равномерному их распределению с одной стороны, а с другой (особенно при введении пластификаторов) к существенному уменьшению вязкости, снижению напряжений сдвига и изменению других реологических характеристик смесей.

При введении порошкообразных, нерастворимых в каучуке ингредиентов (например, техуглерод) возможно существенное увеличение вязкости смеси вследствие образования прочной сажи каучуковой структуры (геля). Также возможно прохождение процесса деструкции полимера (снижение вязкости), и активное взаимодействие каучука с наполнителем (увеличение вязкости).

При смешении резиновая смесь вследствие внутреннего трения интенсивно разогревается (снижение вязкости), что приводит к уменьшению напряжений сдвига, ускорению термоокислительных процессов, а также к преждевременной вулканизации смеси [131].

Изготовление резиновой смеси производилось на лабораторных вальцах ПД 630315/315. Температура валков вальцев переднего 50-60°С заднего 60-70°С.

Вальцевание проводилось на лабораторных вальцах, имеющих следующие характеристики:

Диаметр валков - 160 мм.

Длина валков - 320 мм.

Фрикция - 1:1,24.

Мощность привода - 4,6-7 кВт.

Оптимальная загрузка - 1 кг минимальная.

При проведении вальцевания смеси контролировались следующие параметры процесса:

- время вальцевания;
- зазор между валками;
- температура поверхности валков.

Очищенный и нарезанный каучук пропускался в зазоре валков до образования тонкой шкурки. Для качественной пластикация смесь часто подрезали, таким образом, меняли направление деформирующего усилия.

Порядок введения ингредиентов проводили в соответствии с теоретическим положением: сначала вводились сыпучие ингредиенты и 1/2 часть технического углерода + ОДСВ /или ОГСА, потом водились пластификаторы и вновь вводилась 1/2 часть технического углерода [132].

Вулканизирующие агенты вводились в последнюю очередь. Резиновую смесь систематически подрезали в процессе смешения. Готовую смесь с вальцев получали в виде листов, полотен, заготовок. В таблице 13 приведены режим изготовления резиновой смеси на лабораторных вальцах ПД630315/315.

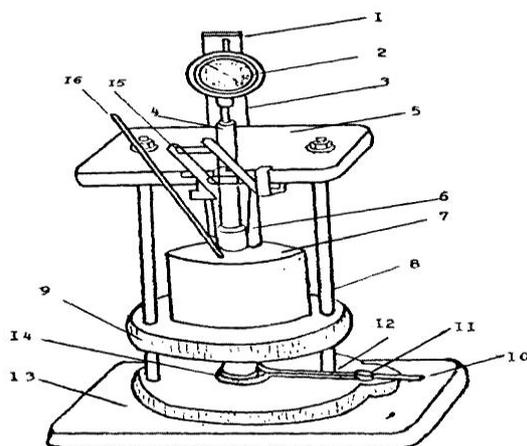
Таблица 13 - Режим изготовления резиновой смеси на лабораторных вальцах ПД630315/315

Наименование операции	Время, мин	
	начало операции	конец операции
1 стадия смешения		
Загрузка каучука, пластикация	0	3
Загрузка регенерата, смешение	3	8
Загрузка сыпучих ингредиентов и 1/2 части технического углерода + ОДСВ/или ОГСА, смешение,	8	12
Загрузка пластификаторов, 1/2 части технического углерода, смешение	12	17
Снятие смеси с вальцев	18	20
Итого		20
2 стадия смешения		
Загрузка смеси 1 стадии, разогрев	0	2
Загрузка ускорителя и серы, смешение	2	5
Снятие смеси с вальцев	5	6
Итого		6

После первой стадии вылежка резиновой смеси составила не менее 2 часов.

## 2.6 Исследование технологических свойств резиновой смеси

Определение пластичности резиновых смесей. Определение пластичности резиновых смесей проводили на пластометре по ГОСТ 415 [132]. Общий вид пластометра представлен на рисунке 2.



1 – гайка; 2 – индикатор часового типа; 3 – кронштейн; 4 – шток; 5 – планка; 6 – серьга; 7 – груз; 8 – колонка; 9, 13 – верхняя и нижняя плиты; 10 – выступ; 11 – ручка; 12 – рычаг; 14 – площадка; 15 – рычажок; 16 – термометр

Рисунок 2 - Пластометр

Проведение испытаний. *Определение пластичности* каучука и резиновых смесей на сжимающем пластометре ПСМ-2 (типа Вильямса) с постоянным грузом сводится к сжатию цилиндрического образца между параллельными плитами под нагрузкой 5 кгс, при температуре 70°C и измерении высоты образца до нагрузки, под нагрузкой и после снятия груза и некоторой выдержки при 23±2°C.

Перед проведением испытаний устанавливают пластометр горизонтально в термостате на металлической подставке; вставляют термометр в углубление груза 7 и плиты 9; площадку 14 помещают строго в центре прибора и опускают на нее плиту 9; индикатор устанавливают на отметку «0»; замеряют толщиномером высоту образца ±0,1мм при 23±2°C.

Перед проведением испытания на контактном термометре вращением магнитной головки устанавливают температуру 70°C, поворачивают ручку на пульте управления термостата в положение «включено» и по загоранию красной лампочки убеждаются в исправности электронагревательной системы. Нагрев термостата до 70°C продолжается 45-60 мин. Индикатор устанавливается на отметку «0».

Для испытания заготавливаются образцы (как было сказано выше), их должно быть не менее 4-х. Образцы с непараллельными торцами и дефектами в виде пор, посторонних включений, видимых визуально, отбраковываются и вырезают новые.

Замеряют толщиномером (при 23±2°C) толщину вырубленных образцов с точностью до 0,05 мм, припудривают их тальком (или прокладывают целлофаном) и устанавливают на верхнюю плиту пластометра для прогрева в течение 3-х мин. После прогрева поднимают верхнюю плиту, выдвигают площадку и кладут на нее образец. Площадку задвигают под верхнюю плиту по центру пластометра и плавно опускают верхнюю плиту с грузом. Время

действия груза 3 мин. Контроль ведут по песочным часам или секундомером. Через 3 мин. фиксируют высоту образца, находящегося под грузом (точность 0,01 мм), снимают нагрузку. При комнатной температуре образцу дают «отдых» в течении 3-х мин., после чего замеряют его высоту толщиномером. При замере образца с целлофаном или прокладками, толщина последних высчитывается.

Оформление результатов. Пластичность  $P$  высчитывают по формуле (9):

$$P = SR, \quad (9)$$

где:  $S$  – мягкость,

$R$ -отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия.

Мягкость рассчитывают по формуле (10):

$$S = (h_0 - h_1) / (h_0 + h_1) \quad (10)$$

где:  $h_0$  – первоначальная высота образца при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , мм;

$h_1$  – высота образца, находившегося под нагрузкой в течение 3 мин, мм.

Восстанавливаемость – отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия определяют по формуле (10):

$$R = (h_0 - h_2) / (h_0 - h_1) \quad (11)$$

где:  $h_2$  – высота образца после снятия груза и «отдыха» в течение 3 мин. при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , мм.

Пластичность выражают в условных единицах, значение пластичности находится в пределах от 0 до 1. Для каучука наряду с пластичностью  $P$  определяют эластическое восстановление как разность высоты образца после снятия груза и высоты образца под действием груза, формула (11):

$$R' = h_2 - h_1 \quad (12)$$

Определение вязкости по Муни. Определение вязкости по Муни проводили по ГОСТ 54552 – 2011 [133]. Вязкость по Муни определяют на образцах, приготовленных по ГОСТ ИСО 1795-96 без предварительного вальцевания каучука. Для этого от лабораторной пробы отрезают пробу каучука, не содержащую пузырей. Испытания проводят при температуре  $100,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , используя большой ротор. Продолжительность предварительного прогрева смеси в приборе  $1,00 \pm 0,05$  мин. Вязкость по Муни определяют по истечении 4 мин. от начала вращения ротора.

## 2.7 Вулканизация и методы испытания вулканизатов

Вулканизация прокладок амортизаторов проводилась в электроприводном вулканизационном прессе  $RDE 800 \times 800$  (рисунок 3). Пресс

состоит из рамы, главного цилиндра, электрон агрегатов плит, подвижных столиков, кожуха. В верхней части рамы помещается верхняя траверса. Главный цилиндр с плунжером, охлаждаемый водой, смонтирован в нижней части рамы. К плунжеру прикреплен стол пресса, который имеет несколько нагревательных плит. Плиты состоят из двух частей, между которыми располагаются электрические нагреватели. Для контроля и регулирования температуры в каждой плите установлена термопара, соединенная с электронным потенциометром. Пресс оборудован двумя гидравлическими столиками, которые крепятся к щекам рамы. Столик состоит из трех плит, средняя из которых является подвижной. Для защиты обслуживающего персонала от имеющегося теплового излучения нагревательных плит, пресс имеет теплоизоляционный кожух, закрывающийся спереди и сзади дверками. Автоматическое регулирование давления в гидравлической системе пресса обеспечивается в процессе вулканизации с помощью электроконтактного манометра.

Из листов приготовленной смеси вырезают пластины, масса которых находится в зависимости от объема гнезд пресс-формы с учетом плотности резиновой смеси. Вырезанные пластины маркируются и закладываются в предварительно прогретые пресс-формы, после чего формы закрывают и устанавливают между плитами вулканизационного пресса [134, с.4].



Рисунок 3 - Пресс вулканизационный RDE 800\*800

Режим вулканизаций подрельсовых прокладок составил:  $155^{\circ}\text{C}$  х 30 минут.

Давление прессования составляет  $170 \text{ кгс/см}^2$ . После окончания вулканизации пресс автоматически открывается. После вулканизации пластины охлаждают и вырубают образцы при помощи вырубного пресса.

Определение вулканизационных характеристик проводили по ГОСТ 12535-84 [134] на реометре (рисунок 4), обеспечивающие объективную и своевременную информацию о качестве изготавливаемых резиновых смесей. Сущность метода заключается в изменении во времени крутящего момента при сдвиговой деформации образца, вызываемой колебаниями конического ротора определенной частоты и амплитуды при заданной температуре:

А)  $M_{min}$ -минимальный крутящий момент, характеризующий жесткость невулканизованного материала, определяется по значению  $M_{крут}$ . По кривой кинетики вулканизации.

Б)  $M_{max}$ -характеризующий жесткость вулканизованного материала, определяют:

по равновесному значению  $M_{max}$ ;

по наибольшему значению  $M_{max}$ .

В) время начала вулканизации определяется по шкале времени в точке начала записи кривой до момента времени, соответствующее увеличению  $M_{min}$  на 0,1 Нм;



Рисунок 4 – Реометр

Г) время достижения заданной степени вулканизации определяют по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего величине  $M_{крут}$ .

Д) оптимальное время вулканизации определяют по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего величине  $M_{крут}$ .

Все определения проводили не менее чем в трех повторностях трех серий экспериментов. В диссертации представлены средние результаты серии экспериментов, обеспечивающие 95 % точности по статистическим критериям.

Определение физико-механических показателей проводили при растяжении образцов резины на разрывной машине марки МРС-2 (рисунок 5).



Рисунок 5 – Разрывная машина MPC-2

Разрывная машина MPC-2 предназначена для испытания резин на многократное растяжение и сжатие.

Для оценки влияния исследуемых продуктов на свойства резин использовали следующие методы:

Общие требования к проведению физико-механических испытаний в соответствии с ГОСТ 269-66.

Метод определения условной прочности, относительного удлинения при растяжении в соответствии с ГОСТ 270-75.

Метод определения твердости по Шору А в соответствии с ГОСТ 263-75.

Метод определения сопротивления раздиру в соответствии с ГОСТ 262-93.

Метод определения вулканизационных характеристик на вибрационном реометре Rheometer 100S фирмы «Монсанто» в соответствии с ГОСТ 12535-78.

Методы испытаний на стойкость к термическому старению в соответствии с ГОСТ 9.024-74.

Метод определения пластоэластических свойств на пластометре в соответствии с ГОСТ 415-75.

Исследование физико-механических свойств вулканизатов.

*Условный предел прочности* при разрыве  $f_z$  и *условные напряжения* при заданном удлинении  $f_\varepsilon$  находят по формулам:

$$f_z = \frac{P_z}{S_0} \quad (\text{МПа}); \quad f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{B_0} \quad (\text{МПа}), \quad (13)$$

где:  $P_z$  – нагрузка, соответствующая удлинению в момент разрыва, Н;

$P_\varepsilon$  – нагрузка, соответствующая данному удлинению, Н;

$S_0$  – первоначальное состояние образца,  $\text{м}^2$

Первоначальное состояние образца вычисляется по формуле:

$$S_0 = B \cdot h_0, \quad (14)$$

где:  $B_0$  – первоначальная ширина образца, мм;

$h_0$  – первоначальная толщина образца, мм.

Относительное удлинение при разрыве  $E\%$  находят по формуле:

$$E\% = \frac{l_2 - l_0}{l_0} \cdot 100\% , \quad (15)$$

где  $l_2$  – длина участка образца в момент разрыва, мм;

$l_0$  – первоначальная длина рабочего участка, мм.

Относительное остаточное удлинение  $Q$  высчитывается по формуле:

$$Q = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100\% , \quad (16)$$

где  $l_1$  – длина рабочего участка образца после «отдыха» в течение 1 мин.

Истинное напряжение при заданном удлинении  $\sigma_\varepsilon$  и истинный предел прочности при разрыве  $\sigma_z$  определяются по формулам:

$$\sigma_\varepsilon = f_\varepsilon \left( \frac{\varepsilon}{100} + 1 \right) \text{ (МПа)}, \quad \sigma_z = f_z \left( \frac{z}{100} + 1 \right) \text{ (МПа)} \quad (17)$$

Среднее значение определяют только для конечных результатов. Отклонение от среднего значения не должно быть больше 10%.

*Твердость резины определяют* при вдавливании испытываемый образец стандартной иглы, находящейся под воздействием силы, и в измерении глубины погружения иглы в образец. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение твердости в условных единицах шкалы прибора.

Испытание резины на раздир заключается в растяжении надрезанного образца и измерении нагрузки, при котором происходит раздир испытываемого образца. Испытания проводят на разрывной машине [135].

Сопротивление раздиру резины  $\sigma_z$  (Н/м) вычисляют по формуле [136]:

$$\sigma_z = \frac{P_k}{h_k} , \quad (18)$$

где  $P_k$  – нагрузка, вызвавшая раздир надрезанного образца, Н;

$h_k$  – первоначальная толщина образца, м.

### **3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Целью исследовательской работы является исследование влияния отходов масложировой промышленности (соапсток, ВЖКС, ОДСВ, ОГСА) на свойства РТИ. Велись работы по влиянию состав и технологические показатели, а также проводились исследования по определению физико-механических значений, полученной продукции на основе замены жирных кислот, полученных из соапстока. В работе даны обоснования применения ВЖКС в качестве добавок при производстве резиновой, подрельсовой прокладки.

#### **3.1 Исследование влияния соапстока и ВЖКС на физико-механические свойства регенератов**

За основу модификаторов и диспергаторов для получения РТИ использовались жирные кислоты подсолнечного масла. Благодаря своей нерастворимости в объеме каучука и быстрому выделению с поверхности изделия, жирные кислоты можно считать отличной добавкой к заготовке. Превышение требуемого стандарта (3%) ведет к неконтролируемым побочным реакциям. При наличии жирных кислот в смеси каучука происходит резкое снижение вязкости, благодаря молекулярным реакциям внутри каучука. На основе этого можно считать, что улучшается технологический процесс производства резиновых изделий [27, с.52; 84, с.45].

Благодаря своей многофункциональности использование стеариновой кислоты обосновано тем, что [27, с.15]:

- стеариновая кислота приводит к нормализации процесса, стабильности реакций вулканизации. Благодаря наличию оксида цинка, оксида кальция, оксида магния и т.д. совместно с стеариновой кислотой ведется ускоренный процесс сшивания макромолекул;

- наличие в составе стеариновой кислоты ведет к равномерному распределению всех наполнителей в объеме резиновой смеси;

- из-за добавления в состав стеариновой кислоты, обеспечивается оптимальная вязкость и способность к легкой формовке на вальцах валов. Единственным недостатком является слабая растворимость в каучуке, что ведет к конденсации кислоты, а поверхности продукта, снижая клейкость вулканизата [27, с.60; 137].

Олеиновая кислота не показала достойных результатов в течении проводимых экспериментов. Было определено, что в большинстве случаев олеиновая кислота лишь ухудшала физико-механические свойства резиновых смесей [27, с.15].

Из-за своей разности в структурах стеариновая и олеиновая кислота приводили к разным реакциям. Предельная стеариновая кислота показала более хорошие и стабильные результаты, чем применение непредельной олеиновой

кислоты, в результате использования, которой наблюдались неконтролируемые побочные реакции [27, с.15]. Такое различие объясняется наличием двойной связи в олеиновой кислоте, что предполагает, во-первых, ее участие в реакции совулканизации и в результате этого происходит ее внедрение в полимерную матрицу; во-вторых, возможность взаимодействовать с каучуковой матрицей с образованием  $\pi$ - $\pi$  связей. Также олеиновая кислота обладает лучшей совместимостью с каучуком за счет сродства с его непредельной частью [27, с.15]. Поэтому исследование влияния двух и более жирных кислот на свойства эластомерных композиций также актуально, так как основными компонентами в составе жировой части соапстока являются глицериды и жирные кислоты - насыщенные (стеариновая) и ненасыщенные (олеиновая, линолевая) [25, с.309].

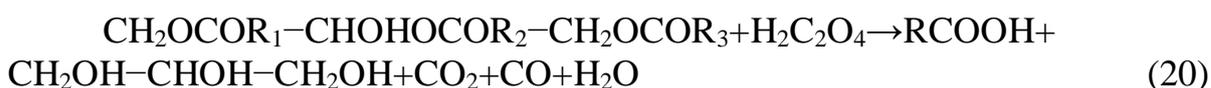
С химической точки зрения наблюдались 3 последовательные реакции (19-21) при взаимодействии соапстока и щавелевой кислоты. Все эти реакции отличаются своей реакционной средой и протеканием реакции.

**1. Гидролиз мыл:** Мыла, представляющие собой соли жирных кислот ( $C_n H_{2n+1} COONa$ ), гидролизуются в присутствии воды, образуя свободные жирные кислоты ( $RCOOH$ ) и глицерин ( $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ ).



где:  $n$  — это число углеродных атомов в жирной кислоте.

**2. Кислотное разложение нейтральных жиров:** Нейтральные жиры ( $CH_2OCOR_1-CHOHOCOR_2-CH_2OCOR_3$ ), содержащиеся в соапстоке, реагируют с щавелевой кислотой ( $H_2C_2O_4$ ), приводя к образованию жирных кислот и глицерина.



где:  $R_1$ ,  $R_2$ , и  $R_3$  представляют собой углеводородные цепи жирных кислот, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными.

**3. Отделение жирных кислот:** Для удаления щавелевой кислоты используется способ промывки водой под давлением. В процессе удаляются все возможные механические примеси.



Эти реакции отличаются селективностью, все направлены на определенный тип соединений (мыла или нейтральные жиры), и характером реакционной среды, который определяется условиями проведения процесса, такими как температура и pH. Важно контролировать эти условия для достижения максимальной эффективности и селективности процесса.

Механизм кислотного разложения соапстока для получения жирных кислот можно описать следующим образом:

1. **Разбавление соапстока водой:** Соапсток сначала разбавляют водой для уменьшения концентрации и облегчения дальнейшей обработки.

2. **Нагревание смеси:** Смесь нагревают до температуры 80-90°C, что способствует лучшему растворению мыла и жиров.

3. **Обработка щавелевой кислотой:** Затем смесь обрабатывают избытком концентрированной щавелевой кислоты. Это приводит к разложению мыла на жирные кислоты и глицерин, а также к высвобождению жирных кислот из нейтральных жиров.

4. **Регулирование pH:** Реакцию следует проводить при pH=2,5, дальнейшее повышение ведет к повышению количества побочных реакций.

5. **Разделение фаз:** В колонне-разделителей из-за разности плотностей смесь разделяется:

- **верхний слой** выделенные жирные кислоты, готовые к применению;
- **средний слой** непрореагировавшие компоненты соапстока;
- **нижний слой** вода, глицерин и щавелевая кислота.

**Промывка жирных кислот:** Полученные жирные кислоты промывают для удаления остатков кислоты и других примесей.

Этот процесс позволяет эффективно извлекать жирные кислоты из соапстока, которые затем могут быть использованы в различных промышленных приложениях, таких как производство мыла, косметики и других продуктов.

Добавление щавелевой кислоты в раствор соапстока приводит к реакциям выделения жирных кислот на поверхность смеси. Вследствии этого нарушается гомогенное состояние и влечет за собой переход в гетерогенное. В начале процесса жирные кислоты образованы в виде мелких комплексных частиц жира и мыла.

В зависимости от вида рафината, технологических условий и методов добавление щавелевой кислоты в раствор соапстока приводит к реакциям выделения жирных кислот на поверхность смеси. Вследствии этого нарушается гомогенное состояние и влечет за собой переход в гетерогенное.

В начале процесса жирные кислоты образованы в виде мелких комплексных частиц жира и мыла.

В зависимости от вида рафината, технологических условий и методов хранения соапсток имеет различный состав [138]. Из-за широких пределов физико-химических характеристик меняется и сам соапсток. Состав соапсток можно поделить на 2 группы:

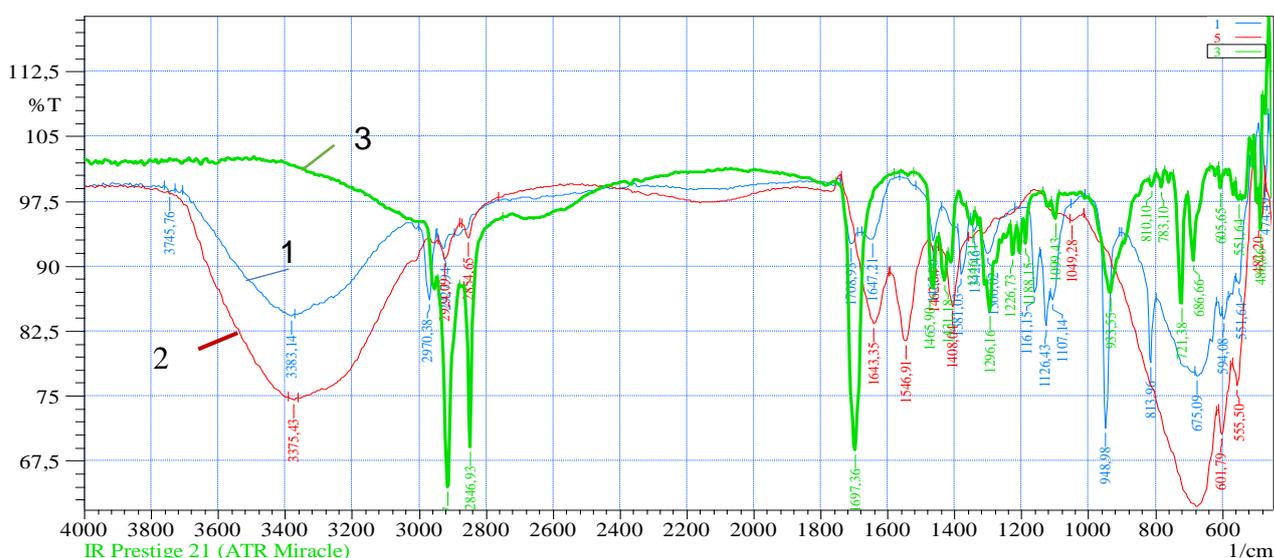
- жирные кислоты, мыла – все это вещества жирового происхождения;
- кислоты, спирты, соли металлов – вещества нежирового происхождения.

Для всех развивающихся и развитых стран вопрос о переработке отходов в качестве вторичных ресурсов рассматривается, как актуальная тема для производства. Хотя, доказав возможность использования отходов, в качестве сырья на сегодняшний момент не существует самостоятельно и полностью независимого от использования нефтепродуктов производства

резины. Нет четкого и полного ответа на оптимальный состав и технологическую цепочку с использованием вторичного сырья [25, с.303-312; 139].

С помощью метода ИК-спектроскопии были проанализированы ИК-спектры соапстока рафинации подсолнечного масла и жирные кислоты, выделенные из соапстока [122, с.144].

Представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ можно получить благодаря числу характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на инфракрасных спектрах. В методе инфракрасной спектроскопии полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне инфракрасного спектра (например, 3720-3550  $\text{см}^{-1}$ - диапазон валентных колебаний групп -ОН; 3050-2850  $\text{см}^{-1}$  - групп -СН, -СН<sub>2</sub>, -СН<sub>3</sub> органических веществ), а максимум полосы поглощения атомной группы указывает на природу вещества [122, с.144;140].



1 - жирные кислоты выделенные из соапстока, 2 - соапсток, 3 - стеариновая кислота.

Рисунок 6 - ИК - спектры

Таблица пиков ВЖКС, соапстока и стеариновой кислоты приведены на рисунке 7.

Таблица пиков ВЖКС

No.	Peak	Intensity
1	601,79	98,655
2	721,38	87,617
3	879,54	99,354
4	910,40	98,011
5	968,27	97,035
6	1033,85	94,094
7	1060,85	92,972
8	1099,43	87,852
9	1161,15	81,690
10	1234,44	91,147
11	1319,31	96,238
12	1357,89	95,756
13	1458,18	91,577
14	1651,07	99,167
15	1697,36	99,371
16	1743,65	78,037
17	2708,06	99,801
18	2742,78	99,734
19	2854,65	87,574
20	2924,09	84,066
21	3008,95	95,963
22	3541,31	99,763
23	3703,33	99,848
24	3745,76	99,814
25	3776,62	99,796
26	3834,49	99,740
27	3876,92	99,673
28	3915,50	99,490
29	4008,95	99,763
30	4041,31	99,763
31	2549,89	98,312
32	2600,04	98,098
33	2654,05	97,760
34	2715,77	97,722
35	2858,51	94,233
36	2885,51	93,551
37	2927,94	92,030
38	2970,38	86,111
39	3255,84	86,359
40	3290,56	85,743
41	3329,14	85,011
42	3363,86	84,429
43	3383,14	84,266
44	3745,76	98,585
45	3888,49	99,323
46	3930,93	99,327
47	3992,65	99,177

No.	Peak	Intensity
1	451,34	92,911
2	555,50	76,243
3	601,79	70,567
4	678,94	62,216
5	1049,28	95,222
6	1234,44	96,050
7	1269,16	95,456
8	1315,45	93,835
9	1350,17	93,283
10	1408,04	85,343
11	1462,04	91,794
12	1546,91	81,402
13	1643,35	83,419
14	1766,80	98,638
15	1890,24	99,004
16	1936,53	98,905
17	2086,98	97,558
18	2106,27	97,491
19	2160,27	97,387
20	2318,44	98,232

Таблица пиков  
соапстока

21	2360,87	98,508
22	2488,17	99,329
23	2565,33	99,289
24	2615,47	99,200
25	2657,91	98,923
26	2735,06	98,293
27	2754,35	98,014
28	2854,65	93,322
29	2924,09	90,886
30	2954,95	92,685
31	3012,81	90,587
32	3236,55	76,792
33	3282,84	75,797
34	3325,28	75,101
35	3356,14	74,776
36	3375,43	74,533
37	3795,91	98,905
38	3873,06	99,148
39	3969,50	99,115

Таблица пиков  
стеариновой кислоты

No.	Peak	Intensity
1	486,06	94,303
2	551,64	97,652
3	605,65	98,983
4	686,66	90,627
5	721,38	85,684
6	783,10	99,099
7	810,10	99,201
8	933,55	86,915
9	1099,43	95,472
10	1188,15	92,643
11	1226,73	91,323
12	1296,16	84,838
13	1346,31	94,790
14	1431,18	88,321
15	1465,90	87,409
16	1697,36	68,755
17	2846,93	69,066
18	2916,37	64,450

Рисунок 7 - Таблица пиков ВЖКС, соапстока и стеариновой кислоты

Известно, что в спектрах растительных масел присутствуют интенсивные полосы в области от 2800 до 3000 см<sup>-1</sup> - полосы валентных колебаний групп С-

H, 1720-1750  $\text{cm}^{-1}$  обусловленные смешением колебаний групп C-H и C-C, а также смешением колебаний групп C-H и C=O в молекулах жирных кислот, 1400-1450  $\text{cm}^{-1}$  расположены полосы плоских деформационных колебаний групп C-H. Эти полосы используются для подтверждения состава и идентификации масел методом ИК-спектроскопии  $\text{cm}^{-1}$  [122, с.145; 141, 142]. Для проведения сравнительного анализа мы сняли ИК спектры жирных кислот выделенных из соапстока, исходного соапстока, полученного при рафинации подсолнечного масла и стеариновой кислоты (рисунок 6).

Анализ ИК-спектров (рисунок 6) в области 3000-650  $\text{cm}^{-1}$  подтверждает наличие классов органических соединений в соответствии с полосами поглощения функциональных групп [122, с.145].

Сравнивая все спектры:

1. Пик ВЖКС приведен (рис 6, кривая 1) в интервале 551,64-3992,65  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивные полосы с максимумами при 2970, 2927 и 2858  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям метиленовых групп ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ). Для непредельных углеводородов характерны полосы C=C связи в области 1647  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы в области 1465  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$ . Полосы в области 3363  $\text{cm}^{-1}$  говорят о валентных колебаниях связи OH. Помимо углеводородной цепи, в ИК-спектр жирных кислот вносит вклад карбоксильная группа, причём учитывается как колебания карбонильной группы (C=O), так и связей C-O и O-H.

2. Пик соапстока приведен (рис 6, кривая 2) в интервале 451,34-3969,50  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивные полосы с максимумами при 2924 и 2854  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям метиленовых групп ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ). Для непредельных углеводородов характерны полосы C=C связи в области 1643  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы в области 1462  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$ . Полосы в области 3356  $\text{cm}^{-1}$  говорят о валентных колебаниях связи OH. Помимо углеводородной цепи, в ИК-спектр жирных кислот вносит вклад карбоксильная группа, причём учитывается как колебания карбонильной группы (C=O), так и связей C-O и O-H.

3. Пик стеариновой кислоты приведен в интервале 486,06-2916,37  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1465,90 (амид III); 1697,36 (амид I); 2846,93; 2916,37 ( $\text{CH}_2$ , CH,  $\text{CH}_3$ ) [22,59]. Процесс получения амидов кислот заключается во взаимодействии жирных кислот хлопкового масла с мочевиной. Стеариновая кислота (рис. 6, кривая 3) представлена пиком 1431  $\text{cm}^{-1}$ , полностью удовлетворяя книжным данным.

Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением в области 1900-1580  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленным характеристическими колебаниями с участием группы C = O [143].

Наличие углеводородной цепи описывается пиками на максимуме при 2916, 2924, 3375 и 3383. Присутствие этих пиков говорит нам о наличии насыщенных и ненасыщенных углеводородных связях.

Для жирных кислот разветвлённой цепью в твердом состоянии спектры видны в области 1346 – 1188  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким образом, исследования соапстока показали, что соапсток может обеспечить технические характеристики эталонного регенерата при использовании в шинном регенерате вместо стеариновой кислоты, благодаря наличию в составе масла. Вводя малое количество жирных кислот в смесь, это позволит регулировать скорость и качество девулканизации. Теоретически возможно выделить регенерат РТИ в качестве добавки в виде мягчителя, обеспечивая повышение пластичности шинного регенерата [122, с.145;136].

На основе результатов проведенных исследований нами совместно с ТОО «ЭКО-Шина» разработан гибкий способ получения шинного регенерата на основе доступного, дешевого отхода масложировой промышленности – соапстока и жирные кислоты, выделенные из соапстока (ВЖКС) [122, с.146]. При получении шинного регенерата на валковом оборудовании резиновую крошку предварительно смешивают с мягчителем. В качестве мягчителя использовали соапсток и ВЖКС [136].

ТОО «ЭКО-Шина» - крупнейшая в Республике Казахстан компания по утилизации/переработке изношенных шин и резиносодержащих отходов. Работая в сфере обращения с отходами, предприятие решает вопрос экологической безопасности региона, ликвидируя скопления вышедших из строя автомобильных шин, развивает направление ресурсосбережения за счет использования вторичного сырья в производстве товаров народного потребления [116, с.6].

Получение регенерата из шинной крошки включает операцию смешения ингредиентов в смесителе сыпучих компонентов, девулканизацию резины в кулачковом экструдере и на вальцах при температуре, не превышающей 100°C. Температурный режим работы в экструдере 70 – 100°C, на вальцах 30 - 60°C. Готовили пять образцов из разных рецептов (эталон 1,2) [117, 118].

Механизм получения шинного регенерата:

1. **Измельчение:** Использованные шины сначала измельчаются до состояния крошки. Это делается с помощью специального оборудования, которое разрывает связи между молекулами резины.

2. **Очистка:** Резиновая крошка очищается от примесей, таких как металлические и текстильные волокна.

3. **Девулканизация:** Затем происходит девулканизация, процесс, при котором вулканизированная резина подвергается химическому, термическому или механическому воздействию.

Химизм действия соапстока с резиновой крошкой и другими ингредиентами при получении шинного регенерата заключается в химической реакции между компонентами, которая приводит к изменению свойств резиновой крошки, делая её более подходящей для повторного использования. Вот основные моменты этого процесса:

1. **Смешивание:** Резиновая крошка смешивается со соапстоком и другими добавками (таблица 14).

2. **Реакция:** Соапсток, содержащий жирные кислоты, реагирует с резиновой крошкой, улучшая её пластичность и эластичность.

**Жирные кислоты** в соапстоке играют ключевую роль, так как они способствуют размягчению резиновой крошки и улучшению её обрабатываемости. Это позволяет получить регенерат с более однородной структурой и лучшими физическими свойствами.

Таким образом, процесс получения шинного регенерата из резиновой крошки с использованием соапстока [12, с.100] и других ингредиентов представляет собой сложное взаимодействие химических веществ, которое требует точного контроля и оптимизации условий для достижения желаемых результатов. Это позволяет не только утилизировать отходы резины, но и создавать материалы, пригодные для изготовления новых изделий.

1-я стадия - получение регенерата. Опытные образцы резиновых смесей получали путем постепенного исключения из стандартной рецептуры стеариновой кислоты и введения соапстока и ВЖКС (образцы 1-5). Разработанные рецептуры шинных регенератов приведены в таблице 14 (Акт о проведении опытно-промышленных испытаний шинного регенерата в ТОО «ЭКО-Шина», Приложение Ж)

Таблица 14 - Рецепт разработанных шинных регенератов (массовая часть на 100 масс.частей каучука, который разработан по ТР «Производство регенерата» №2-2010 производства РТИ)

Наименование ингредиентов	Масс.часть на 100 масс.частей каучука						
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
Крошка резиновая	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100	100
Мазут	20,0		20,0	20,0	20,0	-	-
Канифоль сосновая	0,50	-	0,50	0,50	0,50	-	-
Активатор Е-215	0,15	-	0,15	0,15	0,15	-	-
Кислота стеариновая	0,50	6	0,40	0,20	0,00	-	-
Соапсток	-	-	0,10	0,30	0,50	6	-
ВЖКС	-	-	-	-	-	-	6
<b>ИТОГО</b>	<b>121,2</b>		<b>121,2</b>	<b>121,2</b>	<b>121,2</b>	<b>106,0</b>	<b>106,0</b>

Давление - 1,8 МПа.

Мах давление - 2,5 МПа.

Нагрев элементы (ингредиенты) - до 270<sup>0</sup>С.

Выдержка - 120 мин.

Зная целевое назначения готовящегося вулканизата, требуется регулировать определенный температурный режим, а также условия обработки на аппаратах производства [144].

2-я стадия – получение регенерата и испытание полученного регенерата на соответствие техническим условиям (приложение Г, таблица 15).

Таблица 15 - Рецепт смеси (массовая часть на 100 масс.частей каучука)

Наименование ингредиентов	Масс.часть на 100 масс.частей каучука						
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
Регенерат эталон 1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Регенерат эталон 2	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Регенерат рецепт 1	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Регенерат рецепт 2	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
Регенерат рецепт 3	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
Регенерат рецепт 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
Регенерат рецепт 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
Сера техническая	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Сульфенамид Ц	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Белила цинковые	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
ИТОГО	105,70	105,70	105,70	105,70	105,70	105,70	105,70

В течение некоторого времени обработки на вальцах в смеси под действием давления и температуры происходила девулканизация. Степень девулканизации переработанной смеси определяли ацетоно-хлороформенной экстракцией (таблица 16, приложение Б) [117, с.1; 145].

В результате обработки смесь превращалась в лист, который возможно в дальнейшем использовать для последующей переработки.

Таблица 16 - Зависимость степени девулканизации от потребляемой мощности оборудования

Оборудование	Вальцы смесительные ХК-450
Мощность, кВт	55
Степень девулканизации, %	28

Таблица 17 - Свойства шинного регенерата

Показатели	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
Массовая доля летучих веществ при 110 <sup>0</sup> С, %, не более	0,2	0,21	0,1	0,19	0,18	0,17	0,16
Пластичность, у.е.	0,1	0,1	0,12	0,12	0,13	0,12	0,11

В таблицах 18,19 приведены результаты физико-механических испытаний полученных шинных регенератов. Из данных таблицы следует, что массовая доля летучих веществ исследуемых шинных регенератов (образцов 1-5) меньше по сравнению с эталонными смесями (эталон 1,2). При использовании соапстока и ВЖКС показатели свойств шинных регенератов практически не изменяются, соответствуют нормам эталона.

Таблица 18 - Результаты испытаний (прочность, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору, вязкость по Муни)

<b>Эталон 1</b>					
1	2	3	4	5	6
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,85	180	260%	8,33	72,62	
1,96	170	240%	8,87	72,99	
2,01	180	260%	8,92	71,58	
2,12	180	260%	9,39	71,44	
2,15	180	260%	9,68	72,62	
2,19	180	260%	9,87	72,69	
Количество образцов					МПа
6	178,33	257%		72,3	7,09
Твердость по Шору, усл. ед.				55	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				34	
<b>Эталон 2</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,84	170	255%	8,33	72,61	
1,86	170	240%	8,87	72,98	
2,00	180	255%	8,92	71,57	
2,11	170	260%	9,39	71,43	
2,14	180	255%	9,68	72,61	
2,18	180	260%	9,87	72,68	
Количество образцов					МПа
6	158,33	254,2%		72,31	7,09
Твердость по Шору, усл. ед.				55	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				34	
<b>Образец 1</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,86	180	260%	8,32	72,15	
1,97	180	260%	8,87	72,62	
2,04	180	260%	8,99	71,08	
2,09	180	260%	9,42	72,70	
2,16	180	260%	9,63	71,91	
2,19	180	260%	9,81	72,25	
Количество образцов					МПа
6	180,00	260%		72,1	7,07
Твердость по Шору, усл. ед.				54	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				34	
<b>Образец 2</b>					

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,88	180	260%	8,42	72,24	
1,95	180	260%	8,75	72,37	
2,02	170	240%	8,94	71,38	
2,11	180	260%	9,45	72,24	
2,18	170	240%	9,78	72,36	
2,23	180	260%	9,99	72,26	
Количество образцов					МПа
6	176,67	253%		72,1	7,08
Твердость по Шору, усл. ед.				56	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				32	
<b>Образец 3</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,89	180	260%	8,43	71,94	
1,93	180	260%	8,62	72,04	
1,97	170	240%	8,85	72,46	
2,03	180	260%	9,11	72,38	
2,08	180	260%	9,41	72,97	
2,14	180	260%	9,55	71,98	
Количество образцов					МПа
6	178,33	257%		72,3	7,09
Твердость по Шору, усл. ед.				54	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				33	
<b>Образец 4</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,86	180	260%	8,32	72,15	
1,97	180	260%	8,87	72,62	
2,04	180	260%	8,99	71,08	
2,09	180	260%	9,42	72,70	
2,16	180	260%	9,63	71,91	
2,19	180	260%	9,81	72,25	
Количество образцов					МПа
6	180,00	260%		72,1	7,07
Твердость по Шору, усл. ед.				54	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				34	
<b>Образец 5</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,88	180	260%	8,42	72,24	

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6
1,95	180	260%	8,75	72,37	
2,02	170	240%	8,94	71,38	
2,11	180	260%	9,45	72,24	
2,18	170	240%	9,78	72,36	
2,23	180	260%	9,99	72,26	
Количество образцов					МПа
6	176,67	253%		72,1	7,08
Твердость по Шору, усл. ед.				56	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				32	

Таблица 19 - Технологические и физико-механические свойства шинных регенератов

Наименование показателей	Норма по СТ ТОО 070540009816-04-2011	Номер образцов						
		Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание кислоты стеариновой, м.ч.		0,5	6	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0
Содержание соапстока, м.ч.		0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	6	0,0
Содержание ЖКВС, м.ч		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.С), усл. ед.	25 - 50	34	34	34	32	33	34	32
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	7,1 (72,3)	7,1 (72,3)	7,1 (72,1)	7,1 (72,1)	7,1 (72,3)	7,1 (72,1)	7,1 (72,1)
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 250	257	254,2	260	253	257	260	253
Твердость по Шору А, усл. ед., не менее		55	55	54	56	54	54	56

По результатам испытаний установлена возможность частичной замены стеариновой кислоты на соапсток или полной замены на ВЖКС. Свойства регенерата сохраняются и соответствует техническим условиям. Оптимальное

значение соапстока составило 0,5 масс.ч. Далее полученный шинный регенерат (образец 3) добавили в резиновую смесь для получения подрельсовой прокладки. Нами были проведены исследования по выявлению поведения полученного шинного регенерата в рецептурах резиновых смесей (раздел 3.1.1).

### 3.1.1 Влияние шинного регенерата на свойства эластомерных композиций

Полученный регенерат из переработки резиновых изделий или шин используется в качестве замены каучуку. В зависимости от назначения и качества, переработанный регенерат служит, как добавка смеси вулканизации для производства резиновых галош, шин и небольших резиновых изделий. Для изделий с экологическими требованиями как правило используется лишь 10% переработанного регенерата. В теории регенерат-сырье может полностью заменить каучук [122, с.147].

Видимые улучшения можно заметить на стадии добавки регенерата в смесь вулканизации. На стадии смешения, благодаря добавлению регенерата-сырья, происходит снижение энергозатрат.

На стадии вулканизации замечено повышение скорости реакции. Процесс происходит без образования пузырей, а также улучшаются конфекционные характеристики.

На стадии завершения вулканизации полученный продукт имеет способность образовывать любые формы, благодаря своей текучести, а также запоминать и держать итоговую форму.

Из минусов при добавлении регенерата, полученные продукты теряют свою эластичность, а также не выдерживают частых механических воздействий [122, с.147; 146].

Из полученного шинного регенерата была изготовлена резиновая смесь (таблица 20) [122, с.146].

На ТОО «ЭКО-Шина» в рецептуре резиновой смеси для изготовления подрельсовой прокладки железнодорожных путей используется шинный регенерат [122, с.147].

Таблица 20 - Рецепт для изготовления подрельсовой прокладки ОП 356, ЦП328

Наименование ингредиентов	Массовая часть на 100 масс. ч. каучука		
	Эталон	1	2
Регенерат	100,0	-	-
Полученный шинный регенерат с соапстоком (ШРС)	-	100,6	-
Полученный шинный регенерат с ВЖКС (ШРВЖКС)	-	-	100,6
Сера техническая	2,3	2,3	2,3
Сульфенамид Ц	1,0	1,0	1,0
Белила цинковые	2,7	2,7	2,7
Стеариновая кислота	0,6	-	-
Итого	106,6	106,6	106,6

Результаты испытаний вулканизатов приведены в таблице 21 [122, с.148].

Таблица 21- Результаты испытаний вулканизатов

Наименование показателей	Норма	Номер образца		
		Эталон	1	2
Условная прочность, МПа	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,43	8,39
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	297	300
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	9	10
Твердость по Шору А, у. е.	58 - 73	63	64	64
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа		6,53	6,62	6,61
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,5%	-21,2%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %		227	233	237
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,5%	-21,0%

Из результатов испытаний полученных вулканизатов видно, что прочность при растяжении у вулканизатов с ШРС (образец 1) на 2% выше, а с ШРВЖКС (образец 2) на 1,57% выше, относительное удлинение образца 1 на 3,48% выше, а образца 2 на 4,52% выше по сравнению с эталоном. Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей, так как при использовании шинного регенерата показатели свойств резин практически не изменяются, соответствуют нормам контроля [122, с.148].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в рецептуре шинного регенерата лучше использовать соапсток, а не ВЖКС, поскольку это является актуальной задачей с экономической точки зрения. При этом выделения жирных кислот из соапстока не требуется, что затрачивается достаточно мало энергии.

В следующем разделе (3.2) нами приведены результаты исследований по использованию ОДСВ в качестве наполнителя в производстве РТИ.

## 3.2 Использование диатомита в производстве РТИ

### 3.2.1 Исследование состава и свойств диатомита

Объемы производства растительного масла растут с каждым годом. Увеличивается количество отходов, не используемых в дальнейшей технологии. К таким отходам можно отнести адсорбенты рафинации масел.

Используемые, фильтровальные порошки в состав которых входит ОДСВ, можно считать, как перспективное сырье для производства РТИ [27, с.78; 147, 148]. Переработка ОДСВ является актуальной задачей, ведь на сегодняшний день не существует технологии использования всей массы получаемого отхода.

Современный тренд производства резиновых изделий – использование добавок на основе отходов растительной промышленности. Авторами [149,150] описываются технологии получения РТИ с добавлением добавок на основе отхода рафинации подсолнечного масла. В связи с этим, использование ОДСВ в качестве добавки можно считать целесообразным.

Фильтровальный порошок на 90% состоит из диатомита (кизельгур). Его поверхность является пористой с размерами пор от 13-80 мкм. В литературе [81, с.355; 151] описаны технологии с применением диатомита как объемный наполнитель. Благодаря своим адсорбционным способностям на поверхности ОДСВ, в процессе фильтрования, адсорбируются триглицериды и воски. Соединения представлены гомологами ЖК, и как описывалось служат пластификаторами и активаторами процесса вулканизации. Перед использованием ОДСВ, следует проводить обширный анализ на состав и количество химических элементов ввиду разности технологий получения растительного масла.

Для дальнейших исследований, полученных ОДСВ, был проведен обширный анализ на количественный и качественный состав. Проведены исследования на химическое воздействие добавки на сырье. Проведен анализ на раздражение внешними факторами [27, с.80].

Так как на рынке основную долю занимает подсолнечное масло, был выбран ОДСВ, предназначенный для фильтрации подсолнечного масла.

Согласно данным рентгенографического анализа рисунок 8, основную часть ОДСВ составляет рентгеноаморфный кремнезем. Также имеется линия, относящихся к  $Fe_2O_3$ , что связано с разложением нонтронита и аморфных гидратных форм железа, которые в дальнейшем придают окраску обожженному диатомиту. Это согласуется с литературными данными [153].

Для получения более полной характеристики ОДСВ проводили электронно-микроскопические исследования. На рисунке 9 показана микроструктура и поэлементный состав исследуемого образца ОДСВ. Анализ показал наличие следующих элементов, %: О - 51,85; Na – 2,17; Mg – 0,18; Al - 1,14; Si – 41,55; P – 0,30; Cl – 0,84; K – 0,43 ; Ca – 0,27; Fe – 1,28 в итоге 100.00% [152, с.50]. Поэлементному составу исследуемого образца ОДСВ:  $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ; весовой процент составляет - 88,9%.

Структуру ОДСВ изучали методом электронной микроскопии - исследован микроснимок поверхности среза образца ОДСВ на основе кремнезема при увеличении  $\times 1000$  (рис. 9). Показаны разбитые частицы диатомей, также от скелетов диатомей представляющие инородные минералы, присутствующие в ОДСВ.

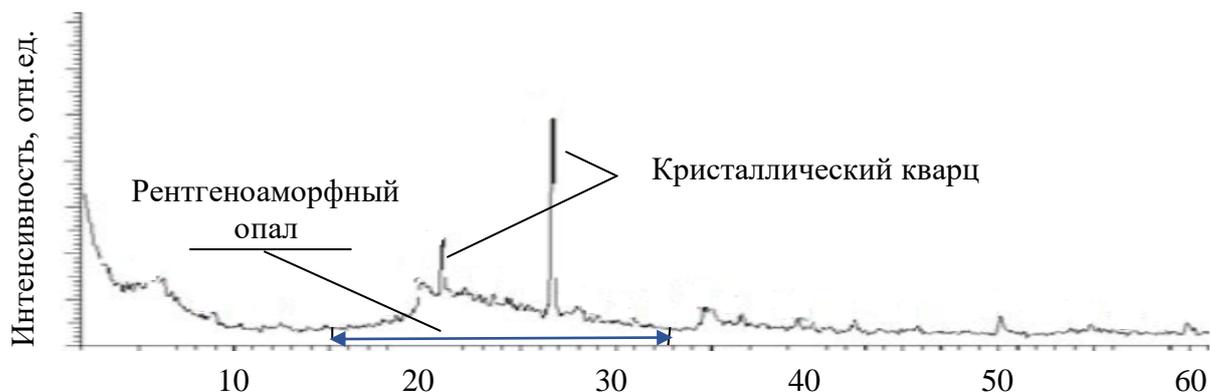


Рисунок 8 – Рентгенограмма ОДСВ

Элемент	Весовой %
O	51.85
Na	2.17
Mg	0.18
Al	1.14
Si	41.55
P	0.30
Cl	0.84
K	0.43
Ca	0.27
Fe	1.28
Итого	100.00

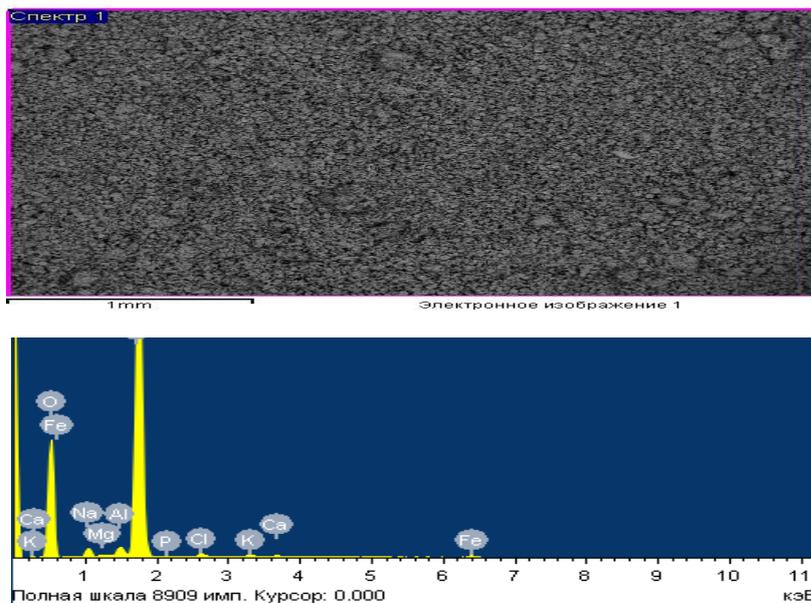


Рисунок 9 – Микроструктура и поэлементный состав исследуемого образца ОДСВ

Дополнительную информацию о процессах, происходящих при нагреве, получили при анализе кривых ТГ и ДТГ. Количественное определение изменения массы проводили по кривым ТГ (рис.10).



Рисунок 10 - Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА), термографиметрического (TG) и дифференциально-термогравиметрического (DTG) анализа образцов ОДСВ ТОО «Арай»

По результатам дериватограммы вещественный состав ОДСВ представлен:

- опалом ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – пик при  $150^\circ\text{C}$  – дегидратация (в зависимости от структуры и примесей может лежать в области  $100\text{-}250^\circ\text{C}$ ) с потерей до 100 % влаги минерала;

- кварцем – пик при  $570^\circ\text{C}$  – характерный полиморфный переход  $\beta$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -кварц;

- монтмориллонитом в виде нонтронита  $(\text{Ca,Na})\text{Fe}_{23} + [(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – эффект в области  $50\text{--}200^\circ\text{C}$  – потеря молекулярной (физически связанной, межслоевой) воды – до 50 % всей влаги минерала, эффект при  $530^\circ\text{C}$  (в области  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ) – потеря конституционной воды из октаэдрических слоёв кристаллической решётки, без её разрушения – до 5 % влаги минерала, эффект при  $870^\circ\text{C}$  – разрушение кристаллической решётки нонтронита [152, с.52].

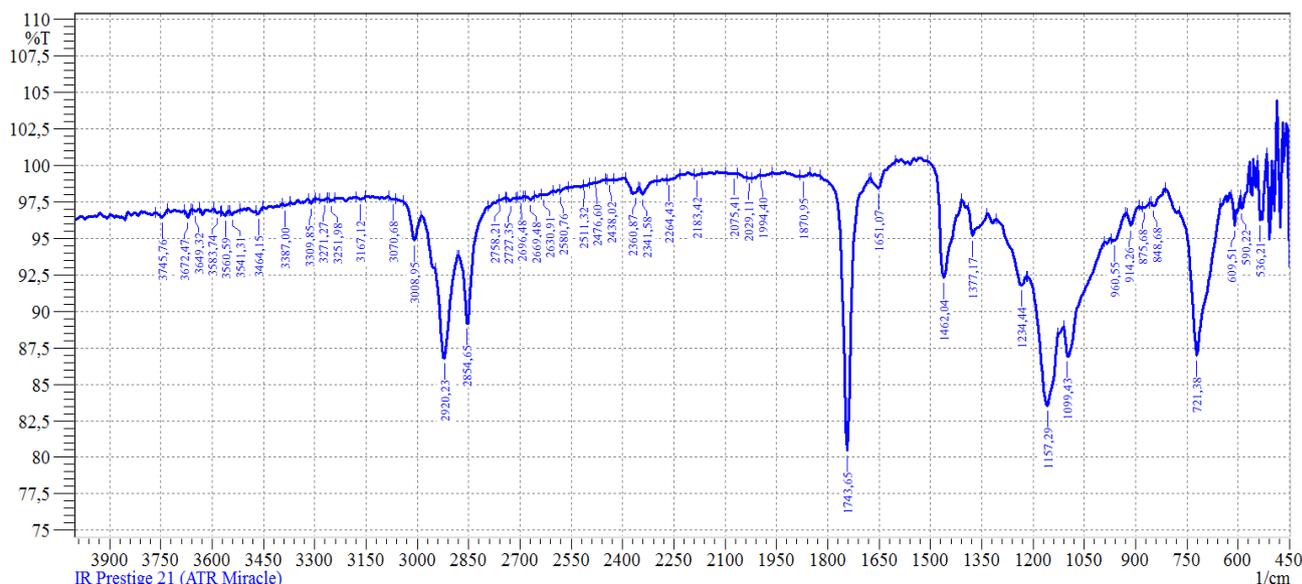
Температура первого эффекта (разложение опаловых минералов и удаление физической воды из нонтронита) изменяется в интервале  $150^\circ\text{C}$ , температура второго эффекта (удаление конституционной воды из нонтронита) меняется в интервале  $250\text{--}370^\circ\text{C}$ , температура третьего пика (разложение нонтронита) меняется в интервале  $830^\circ\text{C}$  и выше [152, с.52].

Согласно данным РФА, глина наполовину состоит из кремнезема  $\text{SiO}_2$ , а по содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, относится к полукислым материалам. Необходимо отметить высокое содержание водорастворимых оксидов  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  (в сумме: Na – 2,17; K – 0,43%) и оксидов железа (Fe – 1,28%). Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. Часть оксида кремния  $\text{SiO}_2$  находится в связанном виде, положительно влияя на пластичность и формовочные свойства керамической массы. Глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится как в составе глинообразующих минералов,

так в свободном а-состоянии. Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку. Это согласуется с литературными данными [155, с.251].

Между тем особенная структура створок отличается тем, что гидроксильные группы сохраняются в ОДСВ даже при нагревании до 1000°C [154]. Это подтверждается ИК-спектрометрическим анализом ОДСВ (рис. 11).

ИК – спектральный анализ образцов ОДСВ (рис. 11) показал, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полоса поглощения  $\sim 1450\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН – в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов. На ОН-группах слоистых силикатов по механизму образования водородных связей возможна адсорбция воды или других агентов с кислородными атомами на поверхности. Согласно литературным данным [127, с.122], у монтмориллонита поверхностные группы ОН имеются только на «периферийных» участках частиц [152, с.52].



No.	Peak	Intensity
1	536,21	96,256
2	590,22	97,058
3	609,51	95,865
4	721,38	86,988
5	848,68	97,265
6	875,68	97,098
7	914,26	95,878
8	960,55	94,841
9	1099,43	86,903
10	1157,29	83,527
11	1234,44	91,787
12	1377,17	95,167
13	1462,04	92,274
14	1651,07	98,423
15	1743,65	80,500
16	1870,95	99,221
17	1994,40	99,285
18	2029,11	99,095
19	2075,41	99,403
20	2183,42	99,302
21	2264,43	98,969
22	2341,58	97,981
23	2360,87	98,092
24	2438,02	98,964
25	2476,60	98,801
26	2511,32	98,605
27	2580,76	98,207
28	2630,91	97,991
29	2669,48	97,631
30	2696,48	97,718
31	2727,35	97,574
32	2758,21	97,599
33	2854,65	89,157
34	2920,23	86,807
35	3008,95	94,832
36	3070,68	97,656
37	3167,12	97,656
38	3251,98	97,578
39	3271,27	97,586
40	3309,85	97,352
41	3387,00	97,233
42	3464,15	96,660
43	3541,31	96,629
44	3560,59	96,566
45	3583,74	96,728
46	3649,32	96,865
47	3672,47	96,431
48	3745,76	96,421

Рисунок 11 – ИК спектр ОДСВ

В литературных данных [155] исследование особенностей структуры ОДСВ с помощью ИК-спектроскопии, показало, что ИК-спектры ОДСВ соответствуют спектрам скрытокристаллических и аморфизированных форм кремнезема, поскольку они в отличие от спектров кристаллических форм кремнезема более «бедны», полосы поглощения по сравнению с соответствующими полосами кристаллических форм  $\text{SiO}_2$  диффузны и менее интенсивны, но положение их в спектре точно совпадает с положением аналогичных полос  $\beta$ -кварца. В частности, в области  $1200 - 4000 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются интенсивная полоса при  $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным и деформационным  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса; менее интенсивная полоса-дублет в области  $830-750 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  колебаниями колец из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров; и сильные полосы поглощения около  $530$  и  $460 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к деформационным колебаниям  $\text{SiO}_4$ -тетраэдро [152, с.52].

Особенностью ИК-спектра ОДСВ (рис. 11) - является проявление молекулярной воды (в виде полос поглощения в области  $3750 - 3500$  и  $1580 - 1600 \text{ см}^{-1}$ ), наличие которой в аморфных и скрытокристаллических формах кремнезема (в данном случае в составе ОДСВ) согласуется с большой рыхлостью их структуры с довольно большими пустотами, достаточными для размещения в них молекул воды [152, с.53].

В спектрах свежих растительных масел, обычно присутствуют интенсивные полосы в области от  $2800$  до  $3000 \text{ см}^{-1}$  - полосы валентных колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$ ,  $1720-1750 \text{ см}^{-1}$  обусловлены смешением колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{C}$ , а также смешением колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах жирных кислот,  $1400-1450 \text{ см}^{-1}$  расположены полосы плоских деформационных колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$ . Эти полосы обычно используются для подтверждения состава и идентификации масел методом ИК-спектроскопии [140, с.73; 152, с.53].

В процессе эксплуатации и хранения растительные масла подвергаются окислению, что приводит к накоплению в них кислородсодержащих соединений - спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Появление монофункциональных продуктов окисления на первом этапе приводит к ускорению последующих процессов за счет активации соседних атомов углерода возникшей функциональной группой и образованию гетерофункциональных производных алканов или предельных углеводородов [152, с.53].

Как следует из ИК-спектров ОДСВ, в состав масла входят ароматические соединения, которые обуславливают появление в спектре полос  $721, 1462, 1651, 3008 \text{ см}^{-1}$ . Серия полос принадлежит карбонилсодержащим соединениям - кислотам и альдегидам:  $1700, 1717, 1743 \text{ см}^{-1}$ . В масле имеются соединения, содержащие кратные связи, как одиночные ( $1638$ ), так и сопряженные с карбонильной группой (альфа, бета-непредельные карбонильные соединения -  $1651, 1685 \text{ см}^{-1}$ ) [152, с.53].

В ИК-спектрах практически отсутствуют полосы от свободных ОН-групп и имеется серия уширенных полос в области 2500-3500см<sup>-1</sup>, что свидетельствует в пользу образования водородных связей как с карбонильной группой кислот, так и альдегидов. Наличие альдегидов, а не кетонов, возможно, обусловлено тем, что образующиеся непредельные соединения претерпевают окислительный распад до альдегидов [152, с.54]. Далее мы изучали влияния ОДСВ на свойства регенерата.

### **3.2.2 Изучение влияния диатомита со стадии вымораживания на свойства регенерата**

На данном этапе были проведены поисковые работы [156, 157] по испытанию отработанного диатомита в регенератах, исследование его влияния на технические характеристики регенерата и образцов, с целью изучения принципиальной возможности его использования в резиновой промышленности [12, с.98-104].

В ТОО «ЭКО-Шина» разработан гибкий способ получения модифицированного шинного регенерата [119, с.1] на основе доступного, дешевого отхода масложировой промышленности [111, с.2; 12, с.110-112].

Модифицированный шинный регенерат получали в двухшнековом смесителе с одновременным охлаждением теплопередачей элементом конструкции двухшнекового смесителя [119, с.2].

В полученный шинный регенерат [117, с.1] добавили модификатор (табл. 22). В качестве модификатора использовали ОДСВ. Смешивание компонентов (регенерата и модификатора) осуществляли в двухшнековом смесителе [152, с.54].

В двухшнековом смесителе происходит смешение регенерата с модификатором, с одновременно происходящими физико-химическими реакциями между активными центрами макромолекул каучука, в том числе различными радикалами, возникшими в процессе деструкции полимеров, и модификаторами. В результате таких реакций происходит структурирование в полимерных цепочках, что приводит в конечном итоге к улучшению свойств регенерата - увеличению вязкости и повышению физико-механических показателей регенератов. Такое активное перемешивание позволяет получить гомогенную смесь регенерата и модификатора, улучшить процесс модификации и получить продукт, однородный по свойствам и высокого качества. Далее по мере прохождения смеси по внутреннему объему смесителя температура понижается. На выходе из смесителя модифицированный регенерат имеет температуру 60-80<sup>0</sup>С. Интенсивное охлаждение осуществляется за счет теплопередачи водоохлаждаемым элементом смесителя. Быстрое снижение температуры регенерата в двухшнековом смесителе способствует прекращению реакций деструкции макромолекул каучуков, что также приводит к улучшению физико-механических показателей регенератов. Выгрузка осуществляется с помощью концевых шнековых секций, гребни которых ориентированы в противоположную сторону, чем гребни транспортирующих секций смесителя [116 с.9; 152, с.54].

Состав модифицированного регенерата приведен в таблице 22.

Таблица 22 - Состав модифицированного шинного регенерата, масс.ч.

Компоненты	Состав, масс. ч.			
	Эталон	1	2	3
Полученный шинный регенерат	100,0	100,0	100,0	100,0
Технический углерод	3,38	-	-	-
ОДСВ	-	2	3,38	5

Согласно таблице 22 можно сказать, что при получении модифицированного шинного регенерата с использованием ОДСВ технический углерод был заменен более дешевым и менее токсичным наполнителем (приложение В) [116 с.10; 152, с.55].

В таблице 23 представлены технологические и физико-механические свойства полученного модифицированного шинного регенерата при замене технического углерода на ОДСВ.

Таблица 23 - Технологические и физико-механические свойства МШРД

Технические характеристики регенерата и образцов, полученных из регенерата	С добавлением модификатора	
	технический углерод	ОДСВ
Вязкость по Муни регенерата, усл.ед.	48	49
Условная прочность при растяжении образцов, МПа	5,7	6,8
Относительное удлинение при разрыве образцов, %	200	220

Согласно таблице 23 можно констатировать повышение технологических показателей регенерата и образцов.

Далее наше исследование заключалось в разработке рецептуры резиновой смеси для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей [152, с.55].

### **3.2.3 Исследование влияния шинного регенерата и диатомита на физико-механические свойства вулканизатов**

Из анализа энергодисперсионной и ИК-спектра ОДСВ (раздел 3.2.1) и на основании работы авторов [158, с. 74-83] нами разработан рецепт (по ТР №10Ц-2003 производства РТИ), имеющий двухфазный наполнитель технический углерод-ОДСВ, следующего состава - шинный регенерат, каучук и технический углерод (таблица 24). За счет добавления 10 м.ч. каучука и 10 м.ч. техуглерода, основную роль в усилении регенерата играет каучук, влияние технического углерода менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые наполнители. SiO<sub>2</sub> вводится в технический углерод во время формирования его агрегатов. С помощью

различных аналитических методов [42, с.168] было показано, что он состоит из двух фаз: углеродной и кремнеземной. А также в работе [158, стр.74] показано, что частичная замена технического углерода на диоксид кремния положительно влияет на большинство технологических и вулканизационных свойств резиновой протекторной смеси.

Объем потребления кремнеземных наполнителей в шинной и резинотехнической промышленности существенно ниже объема потребления технического углерода.

Главной причиной, по которой они до настоящего времени не смогли полностью заменить технический углерод, является то, что их использование приводит к снижению упруго-прочностных свойств резин и ухудшению их перерабатываемости [159, с.26]. Такое действие коллоидной кремнекислоты в резинах можно объяснить тем, что, в отличие от технического углерода, ее поверхность, обладающая полярностью из-за наличия силанольных групп на ее поверхности, практически не смачивается неполярным полимером.

Существуют фундаментальные различия в механизмах усиления полимеров кремнеземами и техническим углеродом:

- в смесях с техническим углеродом образующиеся связи наполнитель - наполнитель значительно слабее, чем наполнитель - полимер и разрушаются уже при малых деформациях. Значительно более прочные связи наполнителя с полимером и определяют степень усиления;

- коллоидную кремнекислоту отличает сильное взаимодействие наполнитель - наполнитель из-за полярности поверхности и относительно слабое взаимодействие наполнитель - каучук. Это в большей степени проявляется для кремнеземов с удельной поверхностью выше 80 м<sup>2</sup>/г и при высокой степени наполнения [159, с.26].

Целью исследований, проводимых совместно с ТОО «ЭКО-Шина» г.Шымкента является поиск оптимальных соотношений между техническим углеродом и ОДСВ, вводимых в резиновую смесь для подрельсовых прокладок. При найденных оптимальных соотношениях комплекс наиболее важных свойств подрельсовой резиновой смеси и резины на её основе должен быть в целом лучше, чем при отдельном использовании только технического углерода и ОДСВ. Основная задача данного исследования – показать принципиальную возможность частичной замены одного из наиболее распространенных наполнителей – технического углерода - на ОДСВ.

Для определения функций, которую может выполнять ОДСВ, в резиновых смесях и вулканизатах, исследовали влияние их содержания на кинетику вулканизации наполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 и на физико-механические характеристики вулканизатов. За основу были взяты стандартные резиновые смеси для подрельсовой прокладки. Опытные образцы резиновых смесей (образцы 1,2,3) получали путем постепенного исключения из стандартной рецептуры технического углерода и введения ОДСВ в количестве 5-10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. А также по анализу состава отработанного диатомита (раздел 3.2.1), который показал

высокое содержание в нём производных жирных кислот, поэтому в качестве объекта сравнения был выбран стеарин технический, который представляет собой карбоновую кислоту жирного ряда, преимущественно стеариновую. Опытный продукт полностью заменен стеариновой кислотой, вводился в резиновую смесь в количестве 0,3; 0,6; 0,9 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука (образцы 4,5,6).

Кроме того, опытные образцы (7,8,9) резиновых смесей получали путем модифицированного шинного регенерата (таблица 22, раздел 3.2.2).

В работе автора [42, с.150] предложен механизм действия соединяющими агентами, при механическом смешении каучука с наполнителем при температуре 120-160<sup>0</sup>С химически взаимодействует с силанольными группами поверхности частиц кремнекислоты.

В результате поверхность покрывается привытыми молекулами модификатора и меняет свои физические свойства: становится более гидрофобной, а взаимодействие между частицами ослабляется.

Предполагаемый нами механизм по данному автору: химический состав ОДСВ обычно состоит из оксид кремния (SiO<sub>2</sub>), который образует кремнезем. Для улучшения свойств ОДСВ, его иногда обрабатывают с добавлением изопренового каучука. Изопреновый каучук является эластомером, который способен улучшить механические свойства материала, такие как упругость и прочность.

Формула ОДСВ с добавлением изопренового каучука может быть представлена как SiO<sub>2</sub> + (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>. В результате этой реакции образуется новое соединение, включающее в себя кремний диоксид, каучук изопрена и серу, с образованием кросс-связей между компонентами, что улучшает прочность и эластичность материала.

Таким образом, молекула ПАВ имеет в своем составе как гидрофильный компонент (полярная функциональная группа), так и гидрофобную часть (неполярный углеводородный радикал) [41, с.6; 160-162; 163, с.59]

Изготовление резиновых смесей осуществлялось на основе полученного регенерата (таблица 15, образец 3, в разделе 3.1). Стандартные и разработанные рецептуры резиновых смесей для подрельсовой прокладки приведены в таблице 24 (приложение Д, Приложение И).

Изготовление резиновой смеси производилось на лабораторных вальцах ПД ПД 320 160/160. Температура валков вальцев переднего 50-60<sup>0</sup>С заднего 60-70<sup>0</sup>С. После первой стадии вылежка резиновой смеси составила 2 часа. Трудностей при проведении процесса смешения не было. ОДСВ имеет хорошую совместимость с СКИ-3, легко вводится в резиновую смесь. Приготовленной эталонной и опытной образцов резин изучены кинетика вулканизации и основные пласто-эластические и физико-механические характеристики согласно методикам, описанным в главе 2.

Распределение ингредиентов в каучуковой матрице вполне удовлетворительное и не требует изменения режима вальцевания и вулканизации. Смешение как начальный этап производства резиновых изделий

во многом определяет их качество. Высокая однородность физико-химических характеристик смеси достигается только при равномерном распределении ингредиентов в объеме каучука [91, с.6; 92, с.112].

Процесс вулканизации определяет поведение резиновых изделий при эксплуатации, так как свойства резин зависят не только от структуры вулканизуемого эластомера, но и от строения пространственной сетки, который определяется, в основном, типом вулканизирующей группы и условиями эксплуатации. Структурные изменения каучука, происходящие при вулканизации, приводят к резкому улучшению физико-механических и других технических свойств каучука [164].

К вулканизационным характеристикам относят - оптимальное время вулканизации (минимальное время процесса вулканизации, при котором достигается оптимальная плотность вулканизационной сетки); время подвулканизации (максимальное время от нагрева резиновой смеси до температуры вулканизации до начала процесса сшивания макромолекул); скорость вулканизации (скорость образования пространственной сетки в процессе вулканизации) [165-167]. В таблице 25 приведены результаты расчета вулканизационных характеристик резиновой смеси для изготовления подрельсовых прокладок на реометре Монсанто при режиме:

- температура вулканизации,<sup>0</sup> С -155±5; продолжительность вулканизации, мин -30 ± 1

Из анализа таблицы 25 видно, что для всех исследованных смесей в области эффективного сшивания, наблюдается возрастание крутящего момента, что свидетельствует об отсутствии реверсии (рисунок 12).

- для резиновой смеси, содержащей 5-10,0 масс.ч. ОДСВ и для эталонной резиновой смеси, содержащей технический углерод – 10,0 масс.ч., максимальный крутящий момент практически одинаков (образцы 1,2,3).

- для резиновой смеси, содержащей 0,3-0,9 масс.ч. ОДСВ и для эталонной резиновой смеси, содержащей стеариновую кислоту – 0,6 масс.ч., максимальный крутящий момент практически одинаков (образцы 4,5,6).

- для резиновой смеси, содержащей 102-105 масс.ч. модифицированного шинного регенерата с диатомитом и для эталонной резиновой смеси, содержащей регенерат – 90 масс.ч., максимальный крутящий момент практически одинаков (образцы 7,8,9).

Результаты исследований внедрены в учебный процесс лекционных и лабораторных занятий по дисциплине «Научные основы создания резин со специальными свойствами» (приложение К).

Таблица 24 - Рецептуры стандартных и разработанных резиновых смесей для подрельсовой прокладки (которые разработаны по ТР №10Ц-2003 производства РТИ)

Наименование ингредиентов	Масс.часть на 100 масс.частей каучука											
	Стандартные смеси			Образцы								
	Эталон 1	Эталон 2	Эталон 3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Регенерат	90,00	100	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Регенерат опыт 3	-	-	-	90,00	90,00	90,00	100	100	100	-	-	-
МШРД	-	-	-	-	-	-	-	-	-	102	103,38	105
Каучук СКИ-3	10,00	-	-	10,00	10,00	10,00	-	-	-	-	-	-
Сера техническая	3,00	2,3	2,3	3,00	3,00	3,00	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Сульфенамид Ц	-	1,0	1,0	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Каптакс	1,50			1,50	1,50	1,50	-	-	-			
Белила цинковые	3,00	2,7	2,7	3,00	3,00	3,00	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Микровоск	2,50	-		2,50	2,50	2,50	-	-	-	-	-	-
Ацетонанил	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-		-
<i>Тех. углерод</i>	10,00	-	-	5,00	3,00	0,00	-	-	-	-	-	-
<i>Стеариновая кислота</i>	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>ОДСВ</i>	-	-	-	5,00	7,00	10,00	0,3	0,6	0,9	-	-	-
ИТОГО	121,00	0,3	106,00	121,00	121,00	121,00	103,6	106,6	109,6	108	109,38	111

Таблица 25 - Результаты расчета вулканизационных характеристик резиновой смеси для изготовления подрельсовой прокладки на реометре Монсанто режим 155<sup>0</sup>С x 30 минут

Показатели	Эталоны			Резиновая смесь								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Минимальный крутящий момент, Н•м	8,0	8,5	6,4	9,0	7,8	7,6	8,0	8,5	7,0	6,5	6,8	6,5
Время сохранения вязкотекучего состояния, мин	1'22//	1'25//	1'20//	1'35//	1'30//	1'35//	1'25//	1'30//	1'35//	1'25//	1'25//	1'32//
Крутящий момент начала вулканизации, Н•м	10,0	11,0	9,0	11,0	11,8	9,6	10,0	10,6	10,0	9,0	9,5	9,0
Время начало вулканизации, мин	2'05//	2'10//	2'07//	2'10	2'05//	2'10//	2'10//	2'15//	2'10//	2'05//	2'07//	2'05//
Момент в оптимуме вулканизации M <sub>3</sub> , Н•м	34,1	34,1	32,1	34,2	35,9	34,14	34,1	34,15	33	31,12	32,14	31
Время достижения оптимума вулканизации, мин	18'00//	18'00//	14'00//	18'10//	18'50//	18'00//	18'05//	18'15//	18'10//	14'10//	14'20//	14'10//
Максимальный крутящий момент M <sub>4</sub> , Н•м	37	38	34,6	37,1	37,2	37	35,0	36	34	34,6	35,8	33
Время достижения максимальной степени вулканизации τ <sub>4</sub> , мин	19'15//	19'20//	15'20//	19'20//	19'30//	19'40//	19'10//	19'40//	19'10//	15'40//	15'30//	15'30//

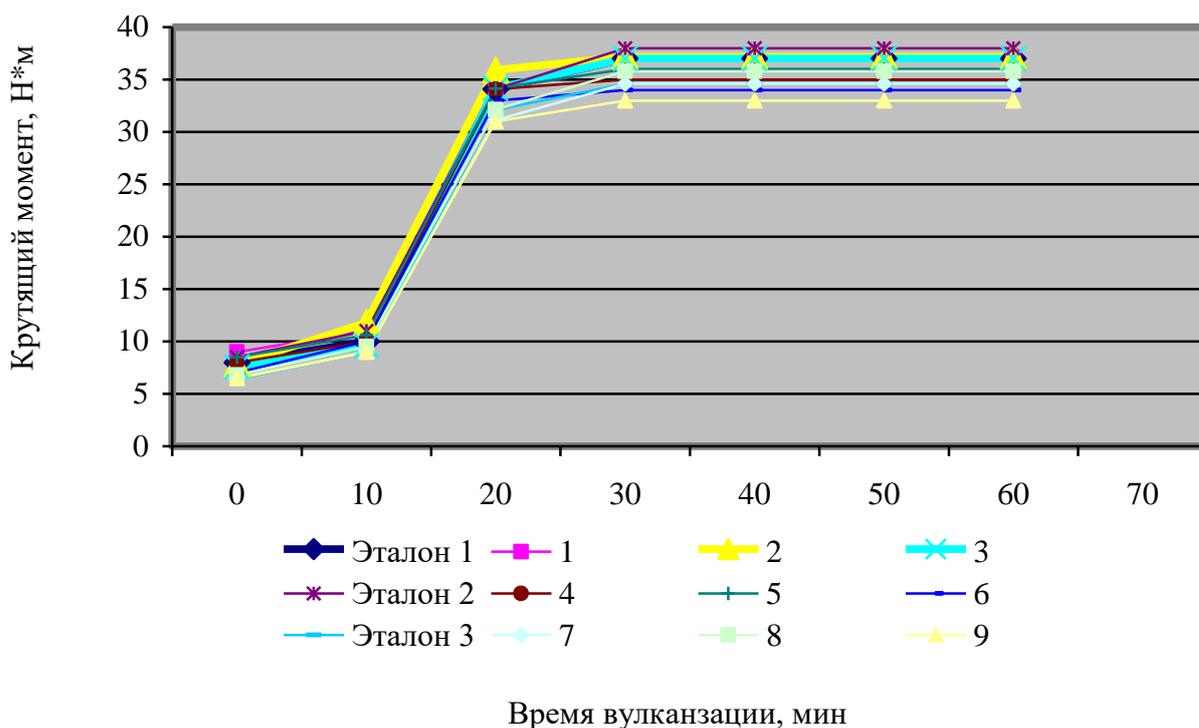


Рисунок 12 – Зависимость вязкости резиновых смесей от времени вулканизации

Таким образом, установленный нами факт улучшения вулканизационных характеристик резиновых смесей при частичной замене технического углерода, а также при полной замены стеариновой кислоты на ОДСВ и шинного регенерата на МШРД показывает целесообразность проведения исследований по замене традиционно используемого технического углерода, стеариновой кислоты. Полученные результаты позволяют предположить, что в производственных условиях применение ОДСВ позволит снизить риски подвулканизации резиновых смесей, что согласуются с литературными данными [27, с.125; 50, с.20; 168].

На прочностные свойства резин значительное влияние оказывают рецептурно-технологические факторы, обусловленные изменением состава резиновых смесей [91, с.70; 92, с.112; 53, с.144; 168, с.230].

Таблица 26 - Результаты испытаний образцов 1,2,3 (прочность, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору, вязкость по Муни)

Эталон 1 Толщина образца, мм	Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1	2	3	4	5	6
1,82	230	360%	12,67	112,28	
1,96	230	360%	13,62	112,08	

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6
2,03	220	340%	13,96	110,92	
2,11	230	360%	14,75	112,75	
2,18	230	360%	15,15	112,09	
2,23	230	360%	15,68	113,41	
Количество образцов					МПа
6	228,33	357%		112,3	11,0
Твердость по Шору, усл. ед.				79	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				44	
<b>Образец 1</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,88	230	360%	12,87	110,42	
1,97	230	360%	13,36	109,38	
2,06	220	340%	14,15	110,79	
2,12	230	360%	14,45	109,94	
2,16	220	340%	14,93	111,48	
2,19	230	360%	15,28	112,53	
Количество образцов					МПа
6	226,67	353%		110,8	10,9
Твердость по Шору, усл. ед.				79	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				45	
<b>Образец 2</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,81	220	340%	12,35	110,05	
1,95	230	360%	13,22	109,35	
2,02	230	360%	13,66	109,07	
2,16	230	360%	14,75	110,14	
2,21	230	360%	15,05	109,84	
2,33	230	360%	15,88	109,93	
Количество образцов					МПа
6	228,33	357%		109,7	10,8
Твердость по Шору, усл. ед.				78	
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.				47	
<b>Образец 3</b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,81	230	360%	12,07	107,56	
1,93	230	360%	12,96	108,31	
1,98	230	360%	13,16	107,20	

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6
2,03	220	340%	13,53	107,50	
2,08	230	360%	13,89	107,71	
2,14	230	360%	14,27	107,55	
Количество образцов					МПа
6	228,33	357%		107,6	10,6
Твердость по Шору, усл. ед.			77		
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.			49		

Результаты испытаний по определению физико-механических показателей вулканизатов при замене эквивалентных количеств: технического углерода на ОДСВ; стеариновой кислоты на ОДСВ; регенерата на МШРД в стандартном рецепте представлены в таблицах (26-28) и на диаграммах (рисунки 13-20).

Таблица 27 - Результаты испытаний образцов 4,5,6 (прочность, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору, вязкость по Муни)

<b>Эталон 2</b>					<b>Твердость по Шору А</b>		<b>63</b>
1		2	3	4	5		6
Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,86	190	280%	56	12%	9,71	84	
1,95	190	280%	56	12%	10,13	84	
2,04	200	300%	55	10%	10,56	83	
2,08	190	280%	55	10%	10,99	85	
2,16	200	300%	56	12%	11,18	83	
2,21	190	280%	55	10%	11,67	85	
Количество образцов							МПа
6	193,33	287%	55,50	11%		84,2	8,26
<b>Образец 4</b>					<b>Твердость по Шору А</b>		<b>64</b>
Толщина образца, мм	Длина, м	относит. удл, %	Длина, м	остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,84	200	300%	55	10%	9,80	86	
1,95	210	320%	54	8%	10,42	86	
2,03	200	300%	53	6%	10,68	85	
2,10	190	280%	54	8%	11,28	87	
2,18	200	300%	56	12%	11,59	86	
2,23	190	280%	55	10%	11,93	86	

Продолжение таблицы 27

1		2	3	4	5		6
Количество образцов							МПа
6	198,33	297%	54,50	9%		85,9	8,04
<b>Образец 5</b>					<b>Твердость по Шору А</b>		<b>69</b>
Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,89	190	280%	56	12%	9,60	82	
1,96	200	300%	58	16%	9,98	82	
2,05	190	280%	56	12%	10,58	83	
2,14	200	300%	57	14%	10,85	82	
2,21	190	280%	56	12%	11,17	82	
2,26	180	260%	58	16%	11,34	81	
Количество образцов							МПа
6	191,67	283%	56,83	14%		81,9	8,04
<b>Образец 6</b>					<b>Твердость по Шору А</b>		<b>71</b>
Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,87	180	280%	58	16%	9,31	80	
1,93	190	300%	56	12%	9,55	80	
1,97	190	280%	55	10%	9,89	81	
2,03	190	300%	56	12%	10,02	80	
2,08	200	280%	57	14%	10,35	80	
2,14	190	260%	57	14%	10,78	81	
Количество образцов							МПа
6	190,00	283%	56,50	13%		80,4	7,88

Таблица 28 - Результаты испытаний образцов 7,8,9 (удлинение после старения, сопротивление раздиру)

Эталон 3	Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
	Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
1,85	170	240%	7,64	67	
1,94	160	220%	7,98	66	
2,02	160	220%	8,35	67	
2,11	160	220%	8,61	66	
2,15	170	240%	8,86	66	

Продолжение таблицы 28

1	2	3	4	5	6
2,19	160	220%	9,16	67	
Количество образцов					МПа
6	163,33	227%		66,6	6,53
<b>Образец 7</b>	Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,82	160	220%	7,62	68	
1,93	170	240%	7,99	67	
2,04	170	240%	8,48	67	
2,07	160	220%	8,76	68	
2,17	170	240%	8,95	67	
2,23	170	240%	9,47	68	
Количество образцов					МПа
6	166,67	222%		67,4	6,28
<b>Образец 8</b>	Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,83	160	220%	7,27	64	
1,91	170	240%	7,64	65	
2,02	160	220%	7,95	63	
2,14	150	200%	8,48	64	
2,18	170	240%	8,69	64	
2,25	160	220%	8,97	64	
Количество образцов					МПа
6	161,67	223%		64,1	6,29
<b>Образец 9</b>	Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,84	160	220%	7,25	64	
1,91	160	220%	7,57	64	
1,97	150	200%	7,82	64	
2,05	160	220%	7,98	63	
2,11	170	240%	8,26	63	
2,14	160	220%	8,48	64	
Количество образцов					МПа
6	160,00	220%		63,6	6,27

Сводные результаты полученных образцов (1-9) приведены в таблицах 29,30,31.

Таблица 29 - Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов (образцов 1,2,3, сводная таблица)

Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 56291-2014	Номер образца			
		Эталон 1	1	2	3
1	2	3	4	5	6
<i>Содержание теухглерода, м.ч.</i>		10	5	3	0
<i>Содержание ОДСВ, м.ч.</i>		0	5	7	10
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.		44	45	47	49
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 10,0 (102)	11,0 (112,3)	10,9 (110,8)	10,8 (109,7)	10,6 (107,6)
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 300	357	353	357	357
Сопротивление раздиру, кН/м (кгс/см) не менее	не менее 40,0 (41)	64,9 (66,2)	64,4 (65,7)	60,1 (61,3)	59,2 (60,3)
Твердость по Шору А, усл. един., не менее	75	79	79	78	77
Относительное удлинение при разрыве после комплексного климатического старения, %	не менее 210	270	260	260	260
Изменение относительного удлинения при разрыве после комплексного климатического старения по показателям от фактических значений, определенных до климатического старения, %	± 30%	-24%	-26%	-27%	-27%

Таблица 30 - Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов (образцов 4,5,6, сводная таблица)

Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон 2	4	5	6
1	2	3	4	5	6
Содержание стеариновой кислоты, масс.ч		0,6	0	0	0
<i>Содержание ОДСВ, масс.ч.</i>		0	0,3	0,6	0,9
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,43	8,04	7,88
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	297	283	280
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	9	14	13
Твердость по Шору А, усл. един.	58 - 73	63	64	69	71
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		6,53	6,62	6,29	6,23
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,5%	-21,8%	-20,9%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %		227	233	223	220
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,5%	-21,2%	-21,4%

Таблица 31 - Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов (образцов 7,8,9, сводная таблица)

Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон 3	7	8	9
1	2	3	4	5	6
Регенерат		100,00	-	-	-
МШРД		-	102	103,38	105
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,03	8,04	8,02
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	280	283	280
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	12	14	13
Твердость по Шору А, усл. един.	58 - 73	63	64	69	65
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		6,53	6,28	6,29	6,27
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	- 21,6%	-21,8%	- 21,7%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %		227	222	223	220
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	- 21,2%	-21,2%	- 21,1%

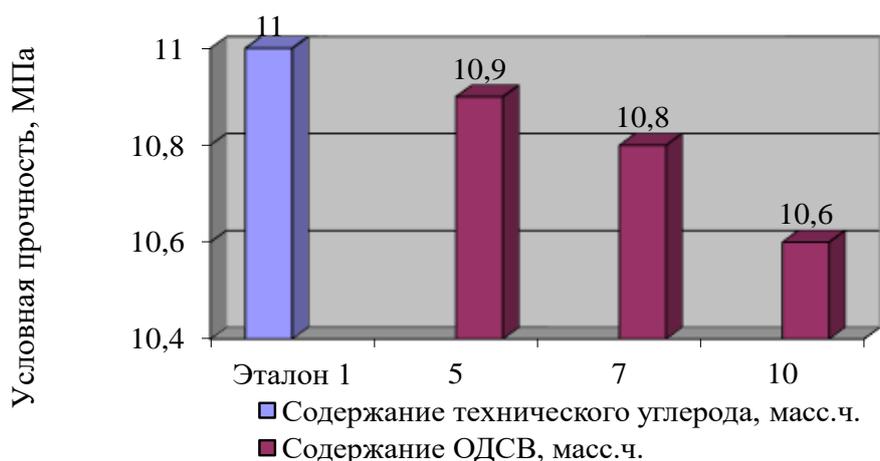


Рисунок 13 - Диаграмма зависимости условной прочности при растяжении от содержания ОДСВ

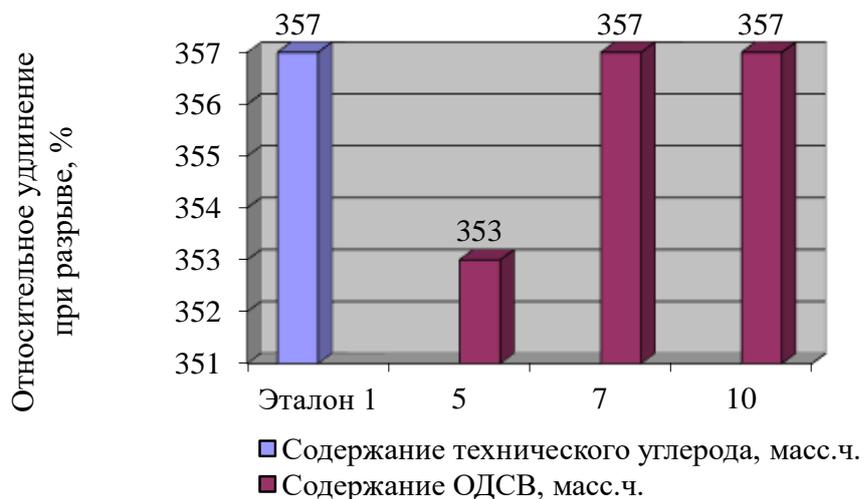


Рисунок 14 - Диаграмма зависимости относительного удлинения от содержания ОДСВ

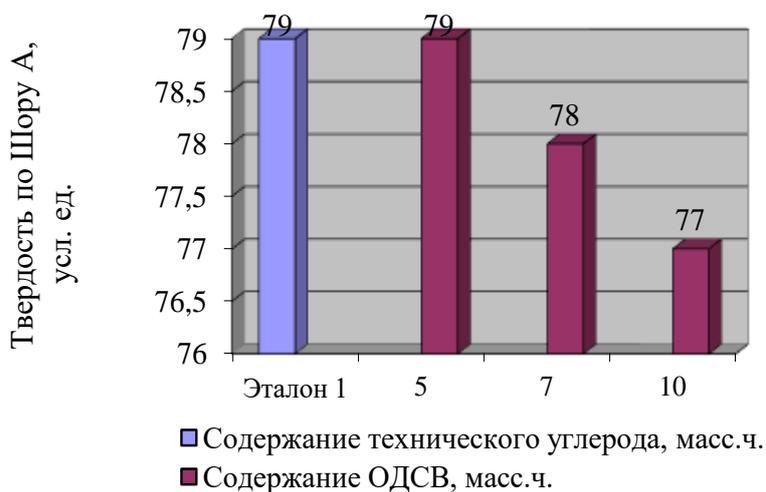


Рисунок 15 - Диаграмма зависимости твердости по Шору А от содержания ОДСВ

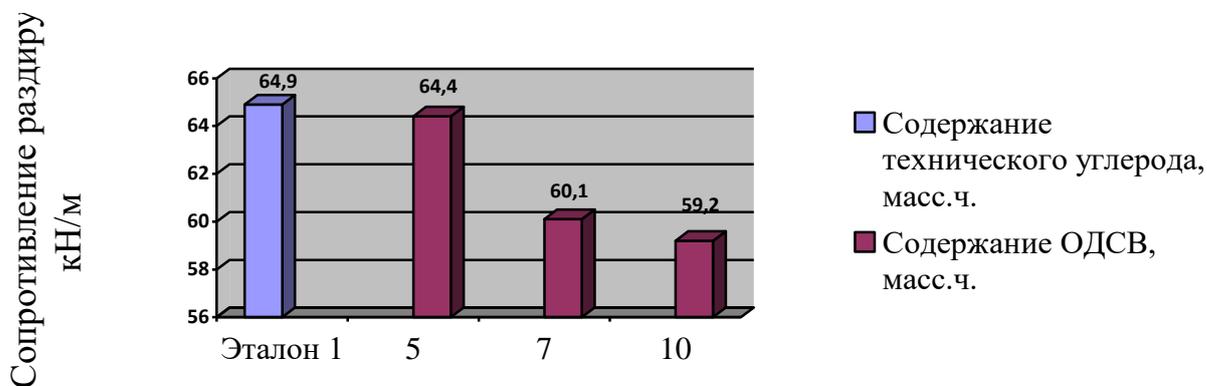


Рисунок 16 - Диаграмма зависимости сопротивления раздиру от содержания ОДСВ

Условная прочность, МПа



Рисунок 17 - Диаграмма зависимости условной прочности от содержания ОДСВ

Относительное удлинение, %



Рисунок 18 - Диаграмма зависимости относительного удлинения от содержания ОДСВ

Твердость по Шору А, усл. един.

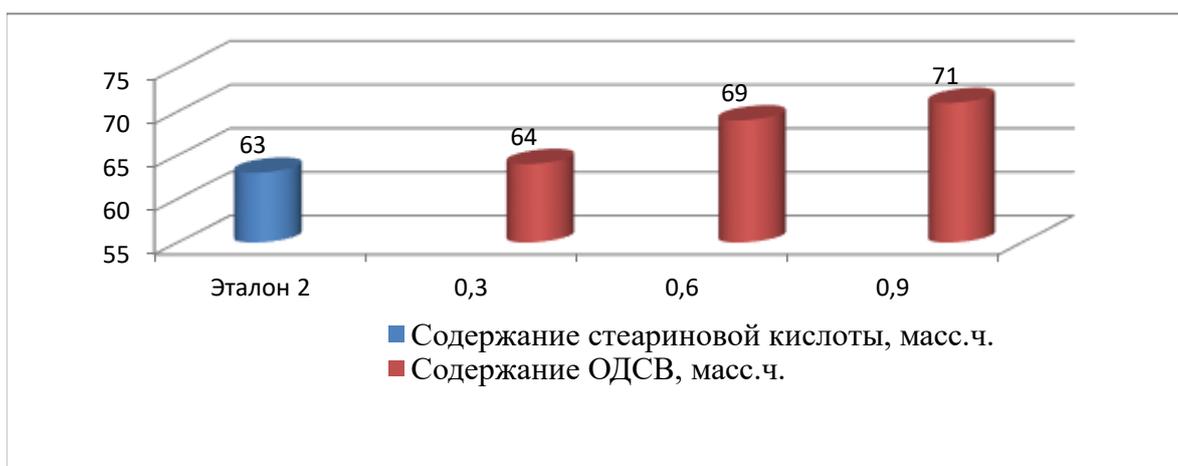


Рисунок 19 - Диаграмма зависимости твердости по Шору от содержания ОДСВ



Рисунок 20 - Диаграмма зависимости физико-механических свойств от содержания МШРД

Резиновая смесь для напильных подрельсовых прокладок (приложение И) готовится на основе полученного регенерата (акт о проведении опытно-промышленного испытания шинного регенерата на базе ТОО «ЭКО-Шина», приложение Ж). Показатели резиновой смеси значительно выше, чем у контрольной резиновой смеси из чистого регенерата за счет добавления 10 м.ч. каучука и 10 м.ч. техуглерода. Исследуется возможность замены техуглерода на ОДСВ. Проведенные исследования показывают, что прочность при разрыве и сопротивление раздиру снижаются при замене техуглерода на ОДСВ, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины. Основную роль в усилении регенерата играет каучук, влияние техуглерода менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые наполнители.

Как видно из анализа диаграмм, оптимальное содержание опытных добавок, обеспечивающее наилучшие показатели основных свойств вулканизатов, соответствуют 10,0 масс.ч. Так, значение условной прочности при растяжении для вулканизатов, содержащих технического углерода равно 11,0 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОДСВ, находится в интервале 10,6-10,9 МПа (рисунок 13). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов возрастает с 353 % до 357% по сравнению с эталонной резиновой смесью, равной 357% (рисунок 14). Твердость по ШоруА находится для исследуемых в интервале 77-79 усл. ед., для эталонного 79 усл.

ед. (рисунок 15). Резиновая смесь для нащпальных подрельсовых прокладок готовится на основе полученного регенерата. За счет добавления 10 м.ч. каучука и 10 м.ч. техуглерода (эталон) показатели смеси значительно выше, чем у контрольной смеси из чистого регенерата. Исследуется возможность замены технического углерода на ОДСВ. Проведенные исследования показывают, что прочность при разрыве и сопротивление раздиру (рисунок 13,16) снижаются при замене технического углерода на ОДСВ, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины. Основную роль в усилении регенерата играет каучук.

Значение условной прочности при растяжении для вулканизатов, содержащих стеариновую кислоту равно 8,26 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОДСВ, находится в интервале 7,88-8,43 МПа (рисунок 17). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов возрастает с 280 % до 297%, а эталонной резиновой смеси 287% (рисунок 18). Твердость по Шору А находится для исследуемых в интервале 64-71 усл. ед., для эталонного 63 усл. ед. (рисунок 19), что соответствуют показателям нормы контроля.

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей, так как при использовании шинного регенерата и модифицированного шинного регенерата (образцы 7,8,9, рисунок 20) показатели свойств резин практически не изменяются, соответствует нормам контроля. Оптимальные физико-механические показатели резиновых смесей наблюдались при дозировке 103,38 масс.ч. ОДСВ (таблица 23, образец 8).

Влияние технического углерода и стеариновой кислоты менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые наполнители.

Далее нами в качестве объектов исследования были выбраны образцы ОГСА, полученных в условиях ТОО Арай, г.Шымкент.

### **3.3 Использование отбеленной глины в производстве РТИ**

#### **3.3.1 Исследование состава и свойств отбеленной глины**

На рисунке 21 представлена зависимость уменьшения массы навески ОГСА при различной температуре от времени содержания замасленных веществ от времени обжига. С увеличением времени увеличивается количество выжигаемых замасленных веществ [116, с.4].

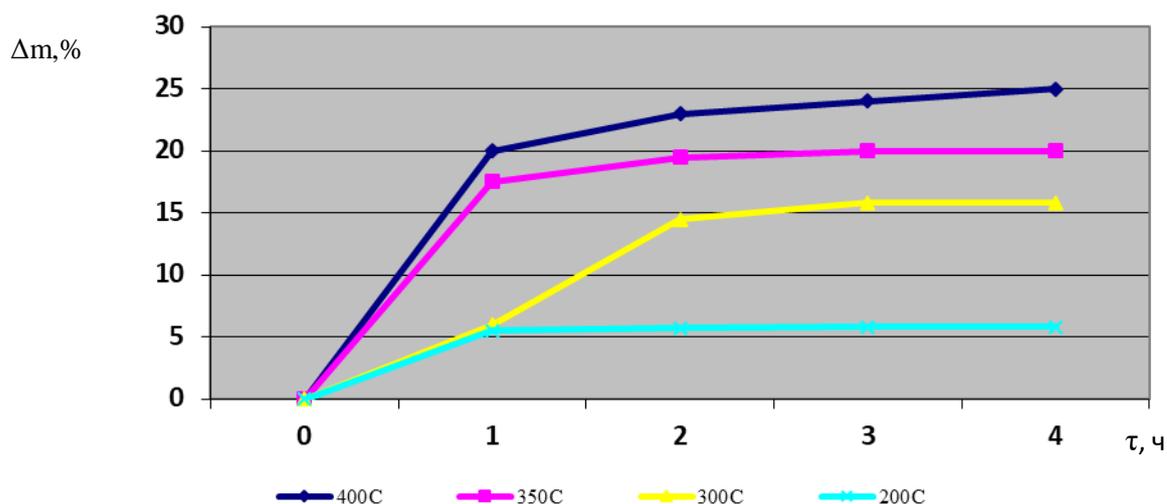


Рисунок 21 – Зависимость уменьшения массы навески ( $\Delta m$ ) от времени ( $\tau$ ) при различной температуре

Максимальное извлечение веществ происходит при наибольшей температуре. Это обусловлено тем, что при температуре выше  $350^{\circ}\text{C}$  начинается процесс окисления не только жиров, но и примесей, содержащихся в породе монтмориоллонита. Исходное содержание масла в ОГСА составляло 20,0 %, следовательно, процесс термического обезвреживания глины следует проводить при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, либо в течение 1,5 часов при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  [116, с.4].

На рисунке 22 приведена рентгенограмма ОГСА. Согласно полученным данным, исследуемый образец представляет собой мономинеральные фазы монтмориллонита с незначительными примесями кварца и кальцита. Минеральный состав глины и осадка был определен исходя из пиков спектра рентгенофазового анализа, представленного на рисунке 22. Согласно рентгенофазовому анализу, в отработанной отбелочной глине присутствуют следующие минералы: 1. Глинистые минералы: - монтмориллонит  $[(\text{OH})_4 \text{Si}_8 \text{Al}_4 \text{O}_{20}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 4,994; 4,490; 3,488; 3,002; 2,996; 2,570; 2,569; 2,562; 2,461; 2,130$ ). 2. Минералы – примеси - кварц ( $\text{SiO}_2$ ) ( $d = 4,266; 3,353; 3,348; 1,981$ ); - кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) ( $d = 2,285$ ); - каолинит ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ ) ( $d = 3,897; 3,789; 3,551; 3,515$ ).

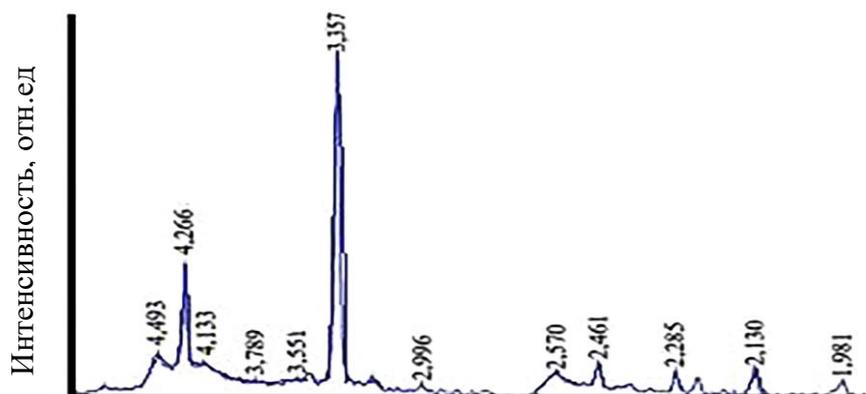


Рисунок 22 – Рентгенограмма ОГСА

Для получения более полной характеристики отработанной отбельной глины проводили электронно-микроскопические исследования. На рисунке 23 показана микроструктура и поэлементный состав исследуемого образца ОГСА. Анализ показал наличие следующих элементов, %: С-15,28: О - 48,67: Mg – 0,90: Al - 5,72: Si – 24,79: S – 0,35: К – 0,90 : Ca – 0,68: Ti-0.27: Fe – 2,43 в итоге 100.00%. Поэлементному составу исследуемого образца ОГСА:  $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ; весовой процент составляет - 53,04%.

Элемент	Весовой, %
С	15.28
О	48.67
Mg	0.90
Al	5.72
Si	24.79
S	0.35
К	0.90
Ca	0.68
Ti	0.27
Fe	2.43
Итого	100.00

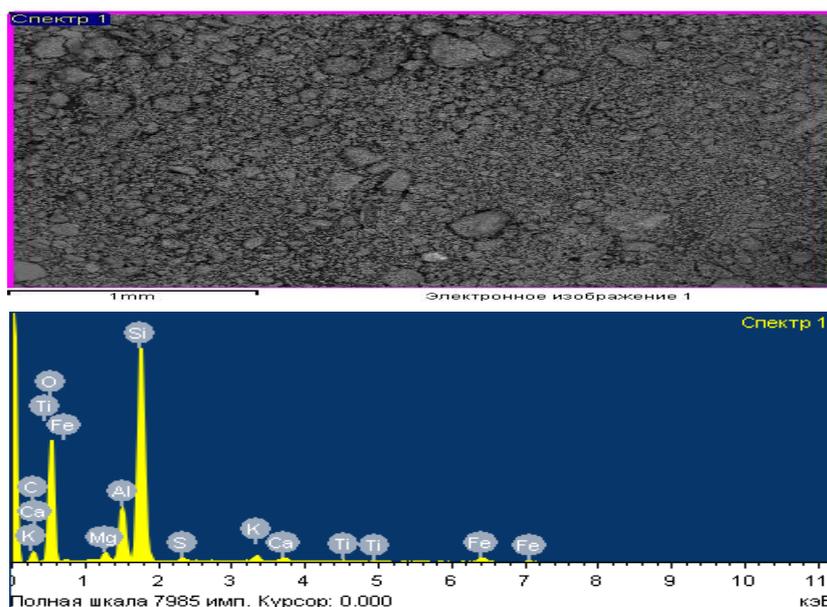


Рисунок 23- Микроструктура и поэлементный состав исследуемого образца ОГСА

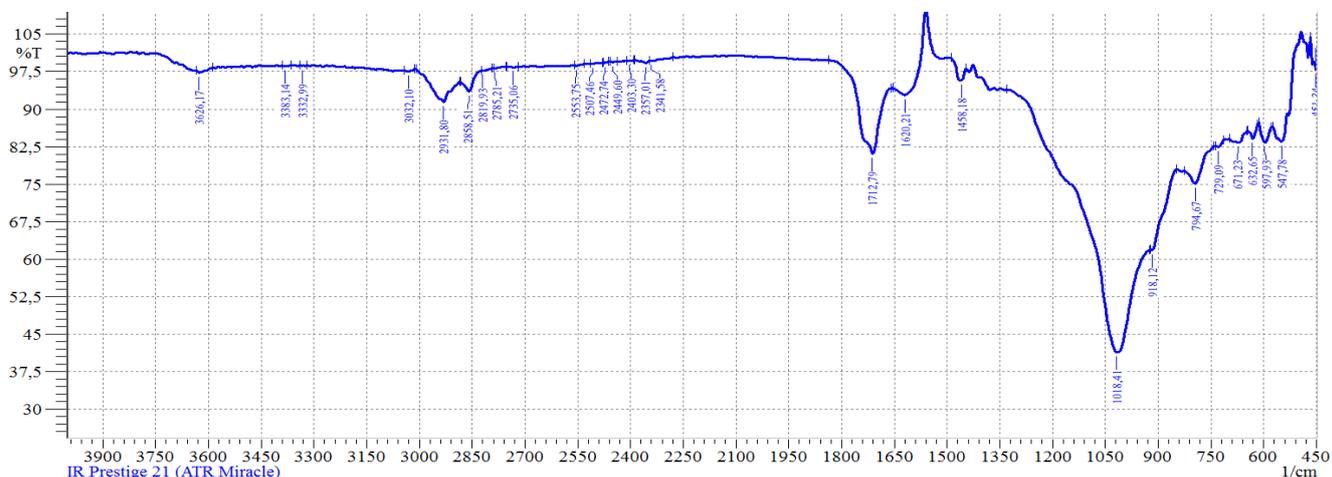
Структуру ОГСА изучали методом электронной микроскопии - исследован микроснимок поверхности среза образца ОГСА на основе кремнезема при увеличении  $\times 1000$ . На рисунке 23 видно, что структура отработанной отбельной глины состоит из пористого инертного материала.

Как было показано в разделе 3.2.1 ОГСА имеет схожую с ОДСВ алюмосиликатную структуру.

Известно [29, с.11-28], что схожие минеральные составы пород определяют наличие в спектрах одних и тех же полос поглощения. Форма профилей, ширина полос и их интенсивность свидетельствуют о наличии определенных силикатных и алюмосиликатных молекулярных группировок в различных состояниях.

Анализ приведенного ИК-спектра (рис. 24) показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полоса поглощения  $\sim 1450\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН – в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью

силикатов. На ОН-группах слоистых силикатов по механизму образования водородных связей возможна адсорбция воды или других агентов с кислородными атомами на поверхности. Согласно литературным данным [29, с.62,63,89], у монтмориллонита поверхностные группы ОН имеются только на «периферийных» участках частиц.



No.	Peak	Intensity
1	451,34	97,901
2	547,78	83,547
3	597,93	83,373
4	632,65	84,158
5	671,23	83,351
6	729,09	82,443
7	794,67	75,166
8	918,12	61,775
9	1018,41	41,375
10	1458,18	95,746
11	1620,21	92,793
12	1712,79	81,128
13	2341,58	99,606
14	2357,01	99,261
15	2403,30	99,658
16	2449,60	99,434
17	2472,74	99,279
18	2507,46	99,081
19	2553,75	98,692
20	2735,06	98,373
21	2785,21	98,118
22	2819,93	97,686
23	2858,51	93,473
24	2931,80	91,403

Рисунок 24 – ИК спектр ОГСА

Таким образом, исследования ОГСА показали, что ОГСА может обеспечить технические характеристики резин [1, с.103].

### 3.3.2 Исследование влияния отбелной глины на физико-механические свойства вулканизатов

Как было показано в разделе 3.2.3 опытные образцы (1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>) резиновых смесей получали путем постепенного исключения из стандартного рецепта технического углерода и введения ОГСА. А также опытные образцы (4<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>,6<sup>1</sup>) резиновых смесей получали путем замены стеариновой кислоты на ОГСА [169].

В своей исследовательской работе мы из полученного шинного регенерата (таблица 15, образец 3 в разделе 3.1), как в разделе 3.2.3 приготовили резиновую смесь с заменой на ОГСА, используя тот же рецепт резиновой смеси для подрельсовой прокладки (таблица 32).

Разработанные рецептуры резиновых смесей для подрельсовой прокладки приведены в таблице 32 (Акт о проведении опытно-промышленных испытаний резиновых смесей в ТОО «ЭКО-Шина», Приложение И).

Изготовление резиновой смеси и процесс вулканизации производились также как в разделе 3.2.3.

Таблица 32 - Рецептуры разработанных резиновых смесей для подрельсовой прокладки (массовая часть на 100 масс.частей каучука)

Наименование ингредиентов	Масс.часть на 100 масс.частей каучука							
	Эталон 1	Эталон 2	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>	4 <sup>1</sup>	5 <sup>1</sup>	6 <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Регенерат	90,00	100,0						
Регенерат опыт 3	-	-	90,00	90,00	90,00	100,0	100,0	100,0
Каучук СКИ-3	10,00	-	10,00	10,00	10,00	-	-	-
Сера техническая	3,00	2,3	3,00	3,00	3,00	2,3	2,3	2,3
Каптакс	1,50	-	1,50	1,50	1,50	-	-	-
Белила цинковые	3,00	2,7	3,00	3,00	3,00	2,7	2,7	2,7
Микровоск	2,50	-	2,50	2,50	2,50	-	-	-
Ацетонанил	1,00	-	1,00	1,00	1,00	-	-	-
Сульфенамид Ц		1,0				1,0	1,0	1,0
<i>Тех. углерод</i>	<i>10,00</i>	-	<i>5,00</i>	<i>3,00</i>	-	-	-	-
<i>Стеариновая кислота</i>	<i>0,6</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>ОГСА</i>	-	-	<i>5,00</i>	<i>7,00</i>	<i>10,00</i>	<i>0,3</i>	<i>0,6</i>	<i>0,9</i>
<b>ИТОГО</b>	<b>121,00</b>	<b>106,6</b>	<b>121,00</b>	<b>121,00</b>	<b>121,00</b>	<b>103,6</b>	<b>106,6</b>	<b>109,6</b>

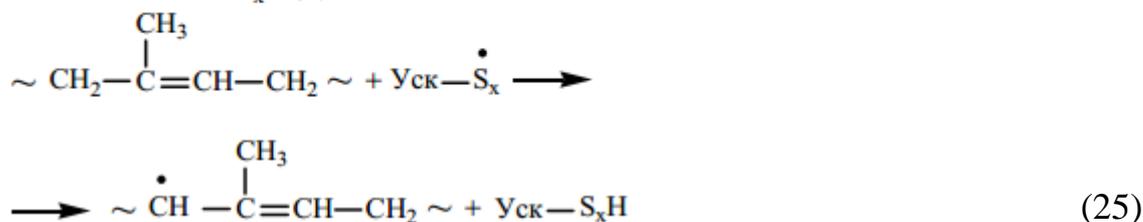
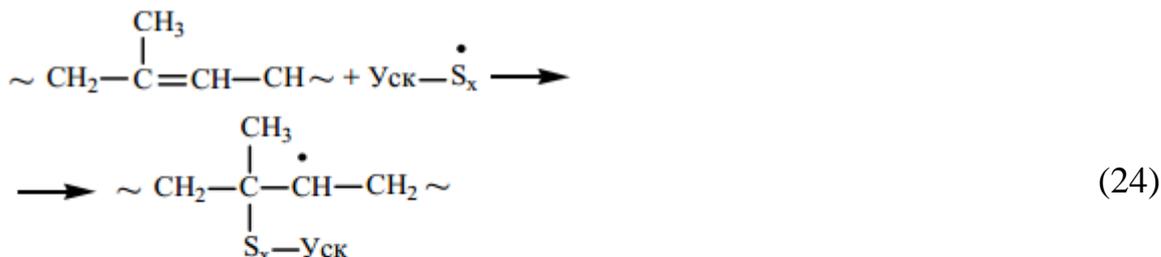
Нет единой теории, объясняющей действие ускорителей. Предполагают, что в результате взаимодействия серы, ускорителей и активаторов вулканизации образуются промежуточные соединения (сульфидирующие комплекс), и присоединение серы к цепи каучука происходит за счет дальнейших превращений этих соединений и механизм процесса различаются для ускорителей разного типа [55, с.37; 80, с.4773; 170].

Наиболее быстрой стадией вулканизации является реакция образования сульфидирующего комплекса, строение которого схематически можно представить следующим образом:



где: Уск – ускоритель: сульфенамид Ц и каптакс;  
 Ме – активатор: белила цинковые;  
 ЖК – жирная кислота: соапсток, ОДСВ, ОГСА.

Сульфидирующий комплекс взаимодействует с двойной связью или с  $\alpha$ -метиленовой группой макромолекулы каучука с образованием полисульфидных подвесок, содержащих фрагменты ускорителя:



В результате реакций полисульфидных подвесок с макрорадикалами каучука или друг с другом образуются поперечные связи, причем при их образовании существенную роль играют свободные ускорители и активаторы вулканизации.

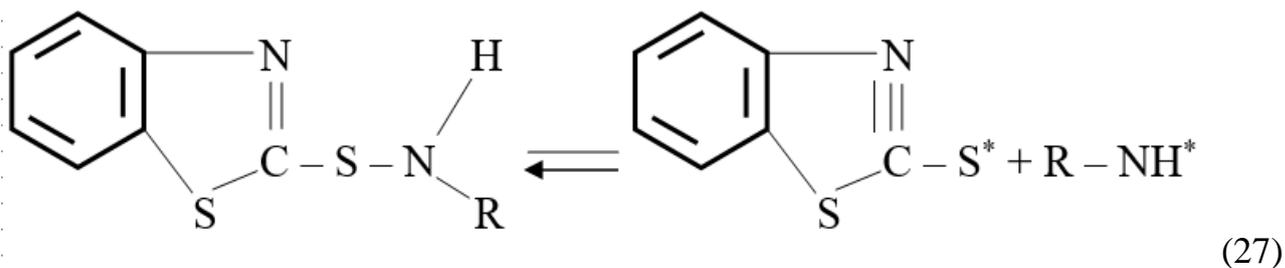
На первой стадии при нагревании происходит распад органического ускорителя с образованием радикалов:



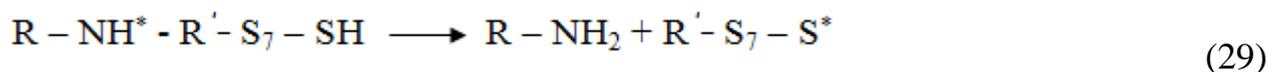
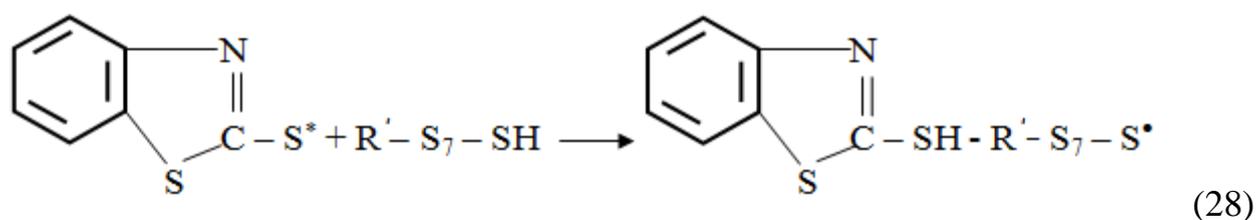
Термораспад молекулы ускорителя требует меньшей энергии активации, чем термораспад цикла серы, поэтому скорость появления радикалов ускорителя значительно выше, по сравнению со скоростью появления радикалов серы.

По Шееле вулканизация в присутствии сульфенамидов протекает следующим образом:

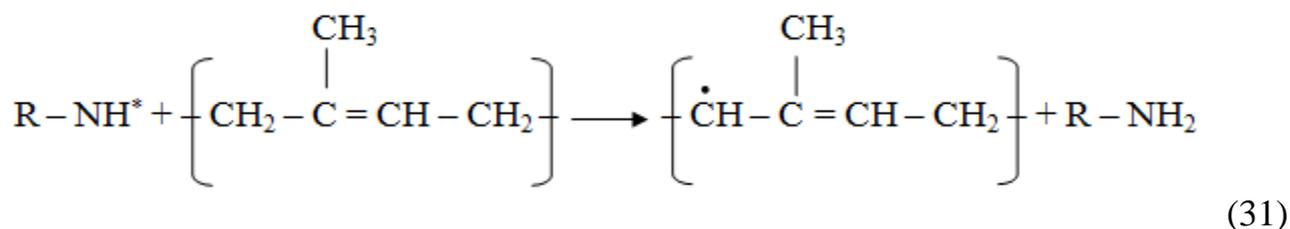
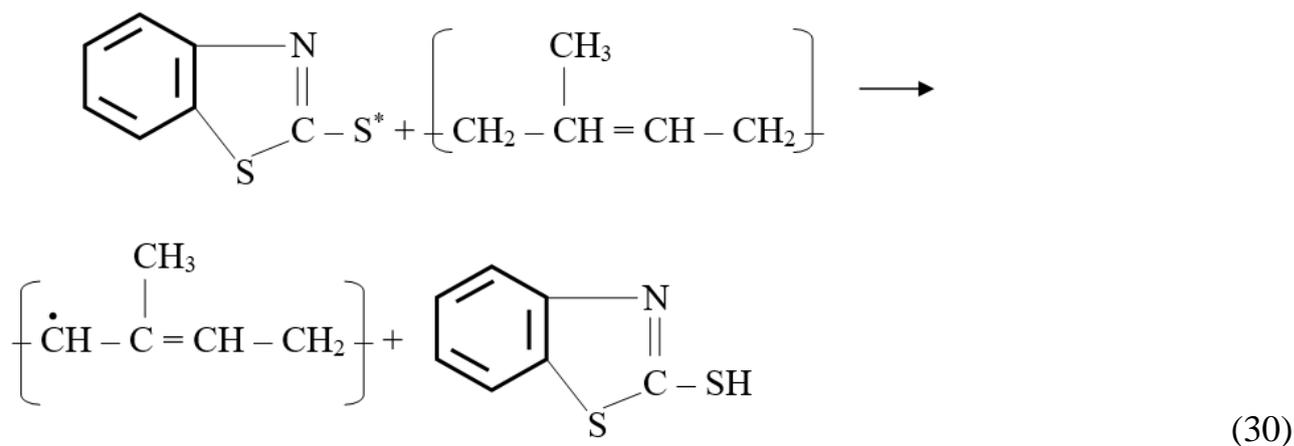
1) распад сульфенамида



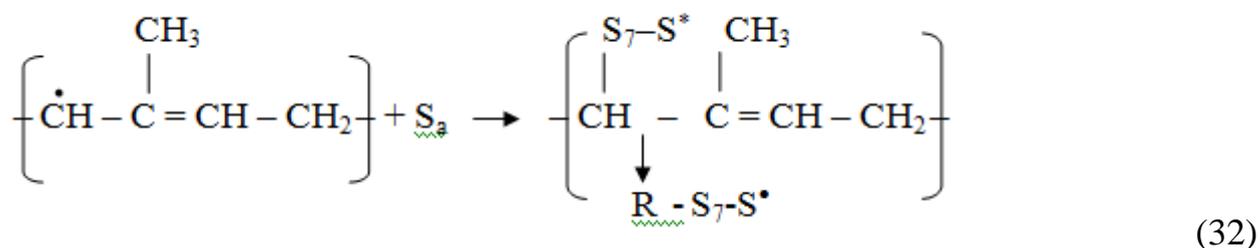
2) образование персульфгидрильных радикалов



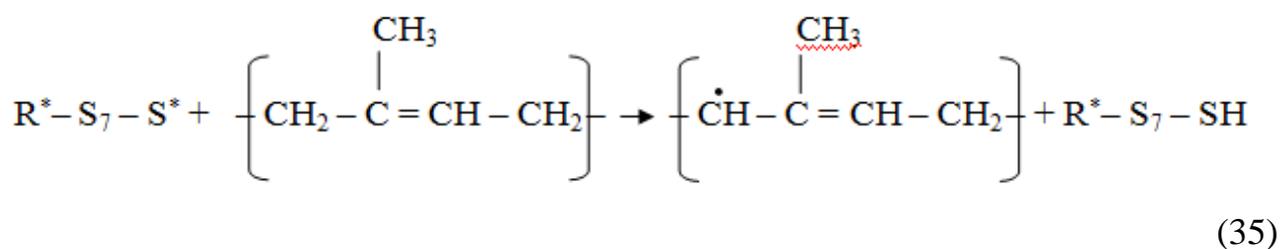
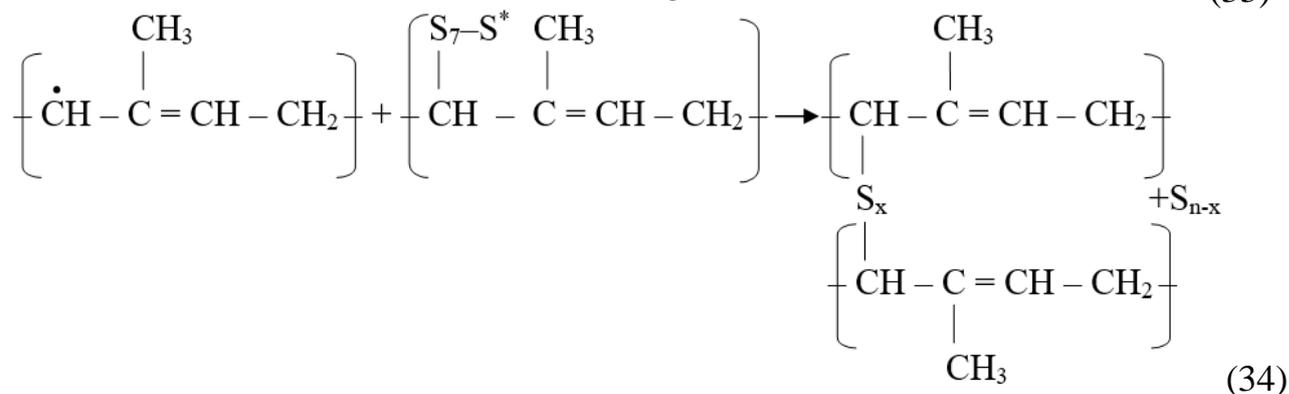
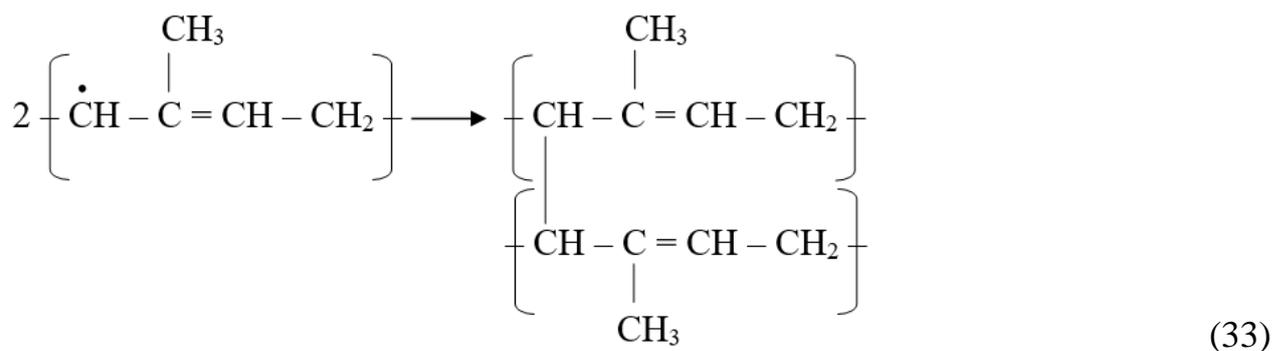
2) Дегидрирование  $\alpha$ -метиленового атома С



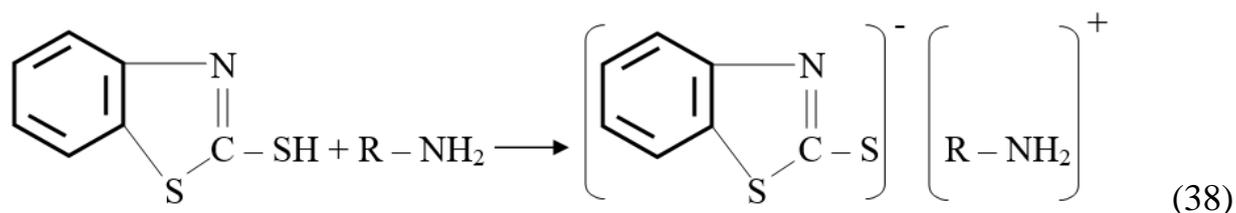
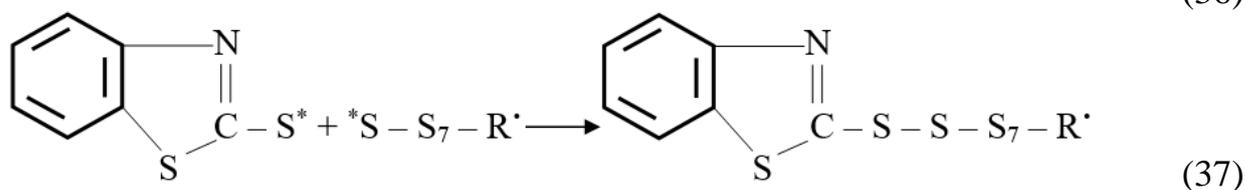
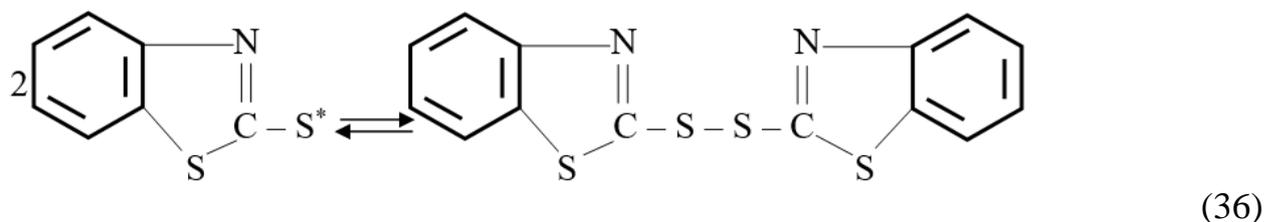
3) образование персульфгидрила из серы



4) сшивание

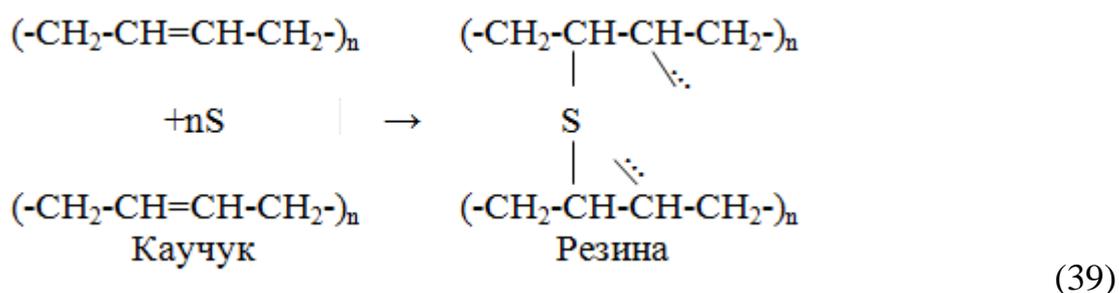


б) реакции обрыва цепи



При вулканизации в присутствии серы при нагревании происходит разрыв двойных связей  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и «сшивание» полимерных цепей сульфидными мостиками  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ . Благодаря образованию трехмерной

пространственной структуры термопластичный полимер переходит в термореактивное состояние. Ниже приведена схема вулканизации:



В таблице 33 приведены результаты расчета вулканизационных характеристик резиновой смеси для изготовления подрельсовых прокладок на реометре Монсанто при режиме:

- температура вулканизации, °С -  $150 \pm 5$ ;
- продолжительность вулканизации, мин -  $25 \pm 1$ .

Таблица 33 - Результаты расчета вулканизационных характеристик резиновой смеси для изготовления подрельсовых прокладок на реометре Монсанто режим  $155^{\circ}\text{C}$  x 30 минут

Показатели	Эталоны		Резиновая смесь					
	1	2	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>	4 <sup>1</sup>	5 <sup>1</sup>	6 <sup>1</sup>
Минимальный крутящий момент, Н•м	8,0	8,5	8,9	7,9	7,8	8,5	7,5	7,5
Время сохранения вязкотекучего состояния, мин	1'22"	1'25"	1'35"	1'34"	1'35"	1'30"	1'30"	1'35"
Крутящий момент начала вулканизации, Н•м	10,0	11,0	11,0	9,8	9,8	10,0	10,5	10,0
Время начало вулканизации, мин	2'05"	2'10"	2'15	2'15"	2'15"	2'15"	2'15"	2'10"
Момент в оптимуме вулканизации М <sub>3</sub> , Н•м	34,1	34,1	34,5	34,78	35,14	34,1	34,15	34,14
Время достижения оптимума вулканизации, мин	18'00"	18'00"	18'15"	17'50"	18'00"	17'55"	18'15"	18'10"
Максимальный крутящий момент М <sub>4</sub> , Н•м	37	28	37,2	37,2	37,3	28,0	28,2	28,3
Время достижения максимальной степени вулканизации τ <sub>4</sub> , мин	19'15"	19'20"	19'25"	19'35"	19'30"	19'10"	19'40"	19'10"

Из данных таблицы 33:

- для резиновой смеси, содержащей 5-10,0 масс.ч. ОГСА и для эталонной резиновой смеси, содержащей технический углерод – 10,0 масс.ч., максимальный крутящий момент практически одинаков (образцы 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>).

- для резиновой смеси, содержащей 0,3-0,9 масс.ч. ОГСА и для эталонной резиновой смеси, содержащей стеариновую кислоту – 0,6 масс.ч., максимальный крутящий момент практически одинаков (образцы 4<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>,6<sup>1</sup>).

Таким образом, установленный нами факт улучшения вулканизационных характеристик резиновых смесей при замене технического углерода, стеариновой кислоты и шинного регенерата на ОГСА показывает целесообразность проведения исследований по замене традиционно используемого технического углерода, стеариновой кислоты. Полученные результаты позволяют предположить, что в производственных условиях применение ОГСА позволит снизить риски подвулканизации резиновых смесей, что согласуются с литературными данными [50, с.20; 55, с.66; 167, с. 750].

Результаты испытаний по определению физико-механических показателей вулканизатов при замене эквивалентных количеств технического углерода, стеариновой кислоты, на ОГСА в стандартном рецепте представлены в таблице 34 и на диаграммах (рисунки 25-31).

Таблица 34 - Результаты испытаний образцов 1<sup>1</sup>-6<sup>1</sup>

Исследуемые образцы	Прочность, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору, удлинение после старения, сопротивление раздиру, вязкость по Муни				
<b>Образец 1<sup>1</sup></b>					
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,88	230	360%	12,84	110,16	
1,95	230	360%	13,22	109,35	
2,03	230	360%	13,86	110,12	
2,11	220	340%	14,45	110,46	
2,18	230	360%	14,91	110,31	
2,25	230	360%	15,42	110,54	
Количество образцов					МПа
<b>6</b>	<b>228,33</b>	<b>357%</b>		<b>110,2</b>	<b>10,8</b>
Твердость по Шору, усл. ед.			79		
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.			47		
<b>Образец 1<sup>1</sup></b>	Удлинение после старения		Сопротивление раздиру		
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Толщина образца, мм	Сила, кгс	Сопротивление раздиру, кгс/см

Продолжение таблицы 34

1	2	3	4	5	6	
1,88	190	280%	1,88	11,94	63,51	
1,93	180	260%	1,93	12,75	66,06	
1,99	180	260%	1,99	12,93	64,97	
2,05	180	260%	2,05	13,35	65,12	
2,09	190	280%	2,09	13,67	65,41	
2,14	190	280%	2,14	14,01	65,47	
Количество образцов						кН/м
6	185,00	270%			65,1	63,9
<b>Образец 2<sup>1</sup></b>						
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>		
1,85	230	360%	12,18	106,19		
1,98	230	360%	13,12	106,88		
2,07	220	340%	13,64	106,28		
2,16	220	340%	14,25	106,41		
2,23	230	360%	14,75	106,68		
2,29	230	360%	15,28	107,62		
Количество образцов					МПа	
6	226,67	353%		106,7	10,5	
Твердость по Шору, усл. ед.			80			
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.			50			
<b>Образец 2<sup>1</sup></b>	Удлинение после старения		Сопротивление раздиру			
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Толщина образца, мм	Сила, кгс	Сопротивление раздиру, кгс/см	
1	2	3	4	5	6	
1,86	180	260%	1,86	10,46	56,24	
1,99	190	280%	1,99	10,92	54,87	
2,05	190	280%	2,05	11,39	55,56	
2,13	180	260%	2,13	11,78	55,31	
2,17	180	260%	2,17	12,33	56,82	
2,21	190	280%	2,21	12,72	57,56	
Количество образцов						кН/м
6	185,00	270%			56,1	55,0
<b>Образец 3<sup>1</sup></b>						
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>		
1,89	220	340%	12,42	105,99		
1,98	230	360%	13,02	106,06		

Продолжение таблицы 34

1	2	3	4	5	6
2,03	220	340%	13,37	106,23	
2,09	230	360%	13,72	105,88	
2,16	230	360%	14,13	105,51	
2,23	220	340%	14,79	106,97	
Количество образцов					МПа
6	225,00	350%		106,1	10,4
Твердость по Шору, усл. ед.			81		
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.			52		
<b>Образец 3<sup>1</sup></b>	Удлинение после старения		Сопротивление раздиру		
Толщина образца, мм	Длина, мм	отн.удл, %	Толщина образца, мм	Сила, кгс	Сопротивление раздиру, кгс/см
1,86	180	260%	1,86	10,23	55,00
1,89	180	260%	1,89	10,25	54,23
1,94	180	260%	1,94	10,82	55,77
1,99	180	260%	1,99	11,06	55,58
2,08	180	260%	2,08	11,55	55,53
2,11	180	260%	2,11	11,89	56,35
Количество образцов					кН/м
6	180,00	260%			55,4
<b>Образец 4<sup>1</sup></b>				Твердость по Шору А	69

Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	Остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,89	190	280%	56	12%	9,60	82	
1,96	200	300%	58	16%	9,98	82	
2,05	190	280%	56	12%	10,58	83	
2,14	200	300%	57	14%	10,85	82	
2,21	190	280%	56	12%	11,17	82	
2,26	180	260%	58	16%	11,34	81	
Количество образцов							МПа
6	191,67	283%	56,83	14%		81,9	8,04
<b>Образец 4<sup>1</sup></b>	Удлинение после старения			Условная прочность после старения			

Продолжение таблицы 34

1	2		3		4	5	6
Толщина образца, мм	Длина, мм		отн.удл, %		Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,83	160		220%		7,27	64	
1,91	170		240%		7,64	65	
2,02	160		220%		7,95	63	
2,14	150		200%		8,48	64	
2,18	170		240%		8,69	64	
2,25	160		220%		8,97	64	
Количество образцов							МПа
6	161,67		223%			64,1	6,29
<b>Образец 5<sup>1</sup></b>			Удлинение после старения		Условная прочность после старения		
Толщина образца, мм		Длина, мм	отн.удл, %		Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,84		160	220%		7,25	64	
1,91		160	220%		7,57	64	
1,97		150	200%		7,82	64	
2,05		160	220%		7,98	63	
2,11		170	240%		8,26	63	
2,14		160	220%		8,48	64	
Количество образцов							МПа
6		160,00	220%			63,6	6,23
<b>Образец 5<sup>1</sup></b>					Твердость по Шору А		71
Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,87	180	260%	58	16%	9,31	80	
1,93	190	280%	56	12%	9,55	80	
1,97	190	280%	55	10%	9,89	81	
2,03	190	280%	56	12%	10,02	80	
2,08	200	300%	57	14%	10,35	80	
2,14	190	280%	57	14%	10,78	81	
Количество образцов							МПа
6		190	280%	56,50	13%	80,4	7,88
<b>Образец 6<sup>1</sup></b>			Удлинение после старения		Условная прочность после старения		

Продолжение таблицы 34

1	2		3	4	5	6	
Толщина образца, мм	Длина, мм		отн.удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>		
1,87	160		220%	7,81	67		
1,94	170		240%	8,15	68		
1,98	160		220%	8,27	67		
2,07	170		240%	8,51	66		
2,11	180		260%	8,83	67		
2,19	170		240%	9,19	68		
Количество образцов						МПа	
6		168,33	237%		67,3	6,61	
<b>Образец б<sup>1</sup></b>				Твердость по Шору А		64	
Толщина образца, мм	Длина, мм	относит. удл, %	Длина, мм	Остаточн. удл, %	Сила, кгс	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>	
1,87	200	300%	55	10%	9,91	85	
1,92	190	280%	54	8%	10,22	86	
1,97	200	300%	54	8%	10,33	85	
2,05	200	300%	56	12%	10,78	85	
2,08	210	320%	55	10%	11,14	86	
2,13	200	300%	56	12%	11,35	86	
Количество образцов						МПа	
6		200	300%	55,00	10%	85,5	8,39

Сводные результаты полученных образцов (1<sup>1</sup>-6<sup>1</sup>) приведены в таблицах 35,36.

Таблица 35 – Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов (образцы 1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>, сводная таблица)

Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 56291-2014	Номер образца			
		Эталон 1	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6
Содержание теуглерода, м.ч.		10	5	3	0
Содержание ОГСА, м.ч.		0	5	7	10
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.		44	47	50	52

Продолжение таблицы 35

1	2	3	4	5	6
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 10,0 (102)	11,0 (112,3)	10,8 (110,2)	10,5 (106,7)	10,4 (106,1)
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 300	357	357	353	350
Сопротивление раздиру, кН/м (кгс/см) не менее	не менее 40,0 (41)	64,9 (66,2)	63,9 (65,1)	55,0 (56,1)	54,4 (55,4)
Твердость по Шору А, усл. един., не менее	75	79	79	80	81
Относительное удлинение при разрыве после комплексного климатического старения, %	не менее 210	270	270	270	260
Изменение относительного удлинения при разрыве после комплексного климатического старения по показателям от фактических значений, определенных до климатического старения, %	± 30%	-24%	-24%	-24%	-26%

Таблица 36 - Результаты испытаний образцов (4<sup>1</sup>, 5<sup>1</sup>, 6<sup>1</sup>, сводная таблица)

Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон 2	4'	5'	6'
1	2	3	4	5	6
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,04	7,88	8,39
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	283	280	300
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	14	13	10
Твердость по Шору А, усл. един.	58 - 73	63	69	71	64
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		6,53	6,29	6,23	6,61
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,8%	-20,9%	-21,2%

Продолжение таблицы 36

1	2	3	4	5	6
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %		227	223	220	237
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,2%	- 21,4%	-21,0%

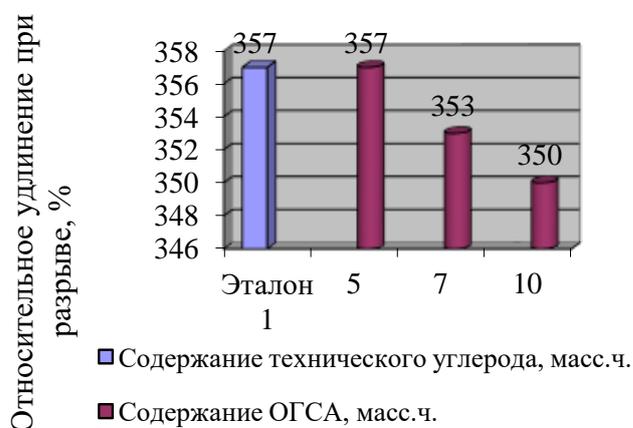
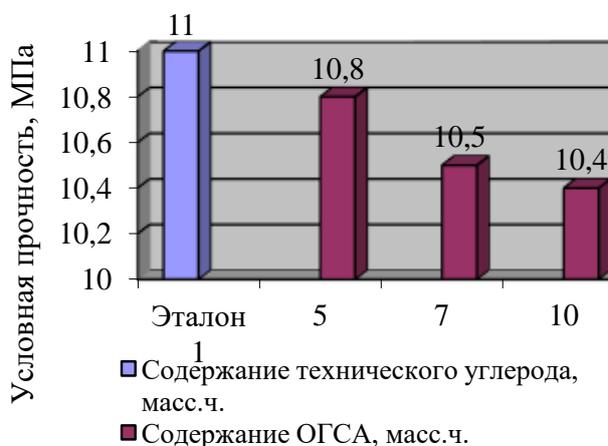


Рисунок 25 - Диаграмма зависимости условной прочности при растяжении от содержания ОГСА

Рисунок 26 - Диаграмма зависимости относительного удлинения от содержания ОГСА

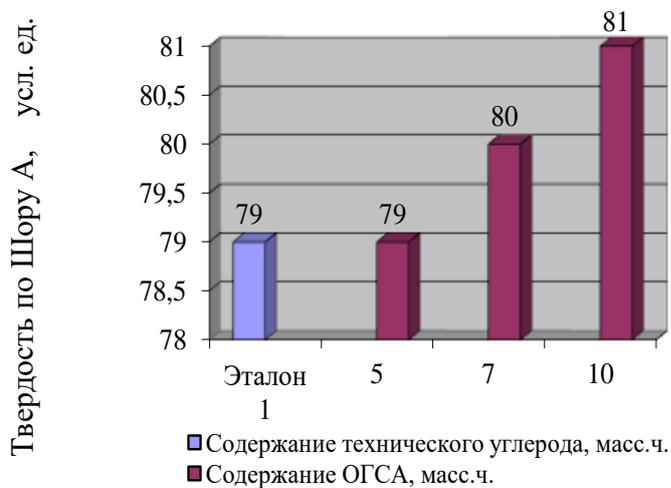


Рисунок 27 - Диаграмма зависимости твердости по Шору А от содержания ОГСА

Сопротивление раздиру, кН/м

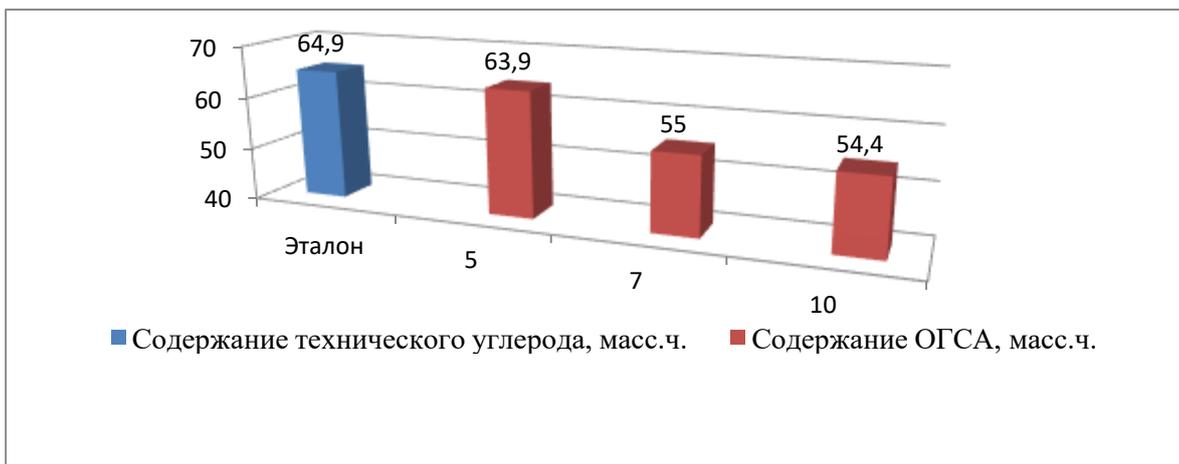


Рисунок 28 - Диаграмма зависимости сопротивления раздиру от содержания ОГСА

Условная прочность, МПа

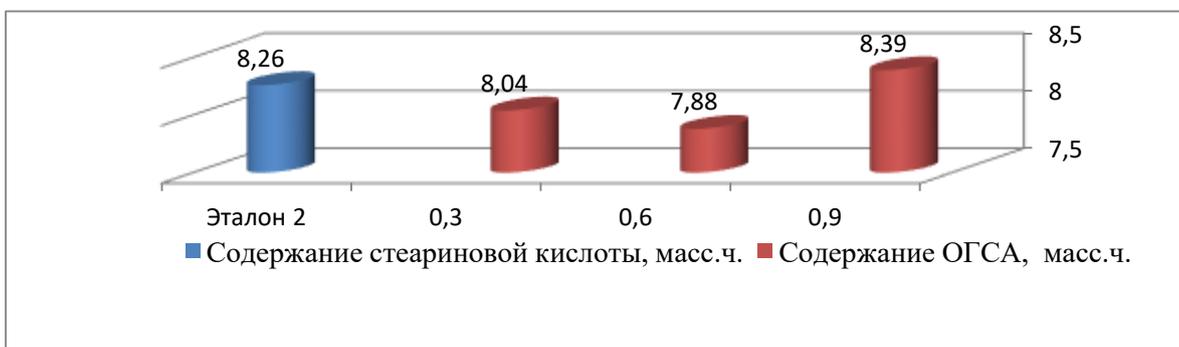


Рисунок 29 - Диаграмма зависимости условной прочности от содержания ОГСА

Относительное удлинение, %



Рисунок 30 - Диаграмма зависимости относительного удлинения от содержания ОГСА

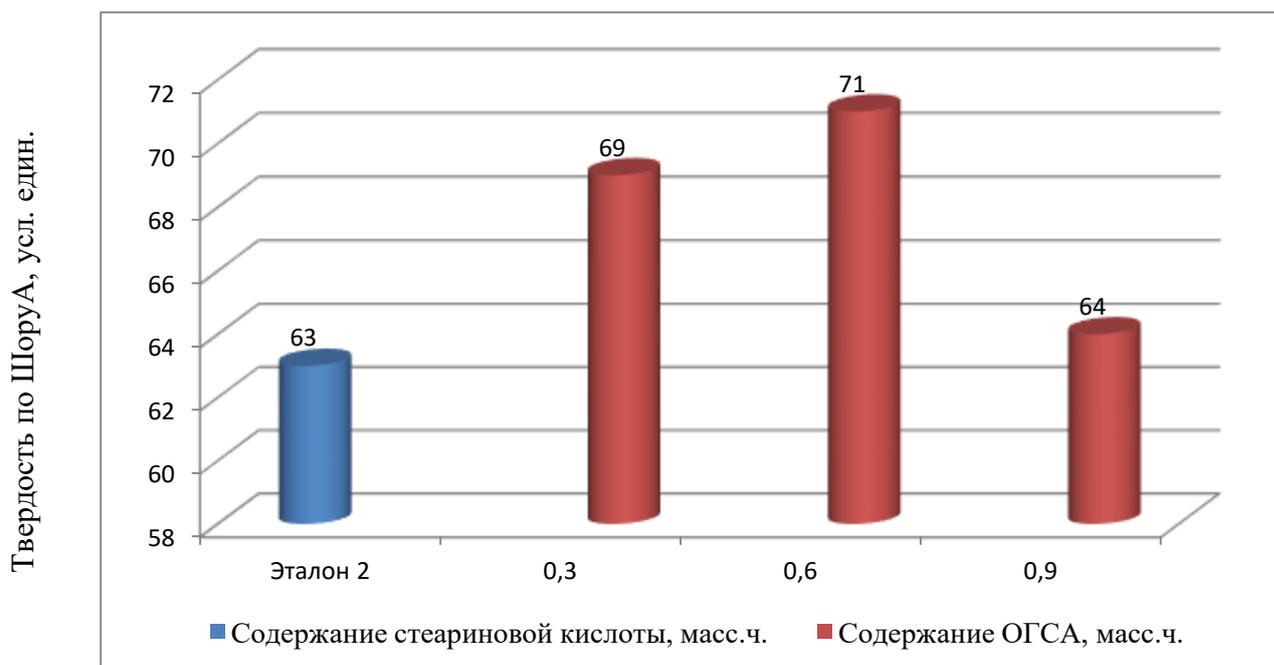


Рисунок 31 - Диаграмма зависимости твердости по Шору от содержания ОГСА

Как видно из анализа диаграмм, значение условной прочности при растяжении для вулканизатов, содержащих технический углерод равно 11,0 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА, находится в интервале 10,4-10,8 МПа (рисунок 25). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов возрастает с 353 % до 357% по сравнению с эталонной резиновой смесью, равной 357% (рисунок 26). Твердость по Шору А находится для исследуемых в интервале 79-81 усл. ед., для эталонного 79 усл. ед. (рисунок 27). Исследуется возможность частичной замены технического углерода на ОГСА. Проведенные исследования показывают, что прочность при разрыве и сопротивление раздиру (рисунок 25,28) снижаются при частичной замене технического углерода на ОГСА, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины.

Значение условной прочности при растяжении для вулканизатов, содержащих стеариновую кислоту равно 8,26 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА, находится в интервале 7,88-8,39 МПа (рисунок 29). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов возрастает с 280 % до 300%, а эталонной резиновой смеси 287% (рисунок 30). Твердость по Шору А находится для исследуемых в интервале 64-71 усл. ед., для эталонного 63 усл. ед. (рисунок 31), что соответствуют показателям нормы контроля. Влияние технического углерода и стеариновой кислоты менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые ингредиенты. В следующем разделе мы

сравнивали физико-механические показатели вулканизатов с добавлением ОДСВ и ОГСА.

### 3.4 Сравнительные физико-механические показатели вулканизатов

Изменение ИК-спектров шинного регенерата и вулканизата определяли на ИК-спектре. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр ShimadzuIRPrestige-21. Химические изменения и механизм реакции, при взаимодействии каучука и серы изучались с помощью ИК-спектроскопии [171].

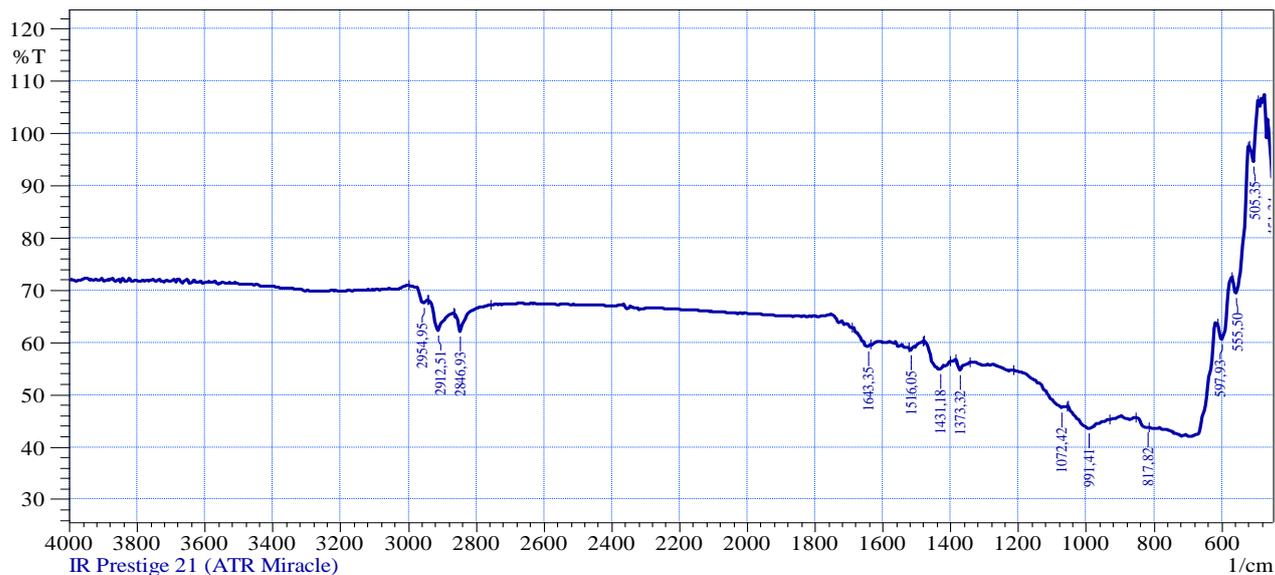
Метод ИК-спектроскопии позволяет следить за изменением спектральных параметров функциональных групп под влиянием температуры, облучения, в процессе хранения полимерных материалов [171].

Как известно, присутствие ненасыщенных соединений подтверждает появление полос поглощения выше  $3000\text{ см}^{-1}$ . Но при условии эти полосы не перекрываются более сильной основной полосой ниже  $3000\text{ см}^{-1}$ . А двойной связи можно утверждать также появлением полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в области  $1650\text{ см}^{-1}$ , а характер замещения можно определить по полосам неплоских деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ . Обертоны и полосы плоских деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  также могут быть полезными в этом случае [171].

В спектрах (рис. 32) видны интенсивные полосы в области от 450 до  $3000\text{ см}^{-1}$ . Согласно ИК-спектру шинного регенерата (рис. 32), пик поглощения в области  $2954,95, 2912,51, 2846,93\text{ см}^{-1}$  данного спектра принадлежит колебанию связей  $-\text{C}-\text{H}_3$  в алканах  $2954,95\text{ см}^{-1}$  перекрывается поглощением алканов [171].

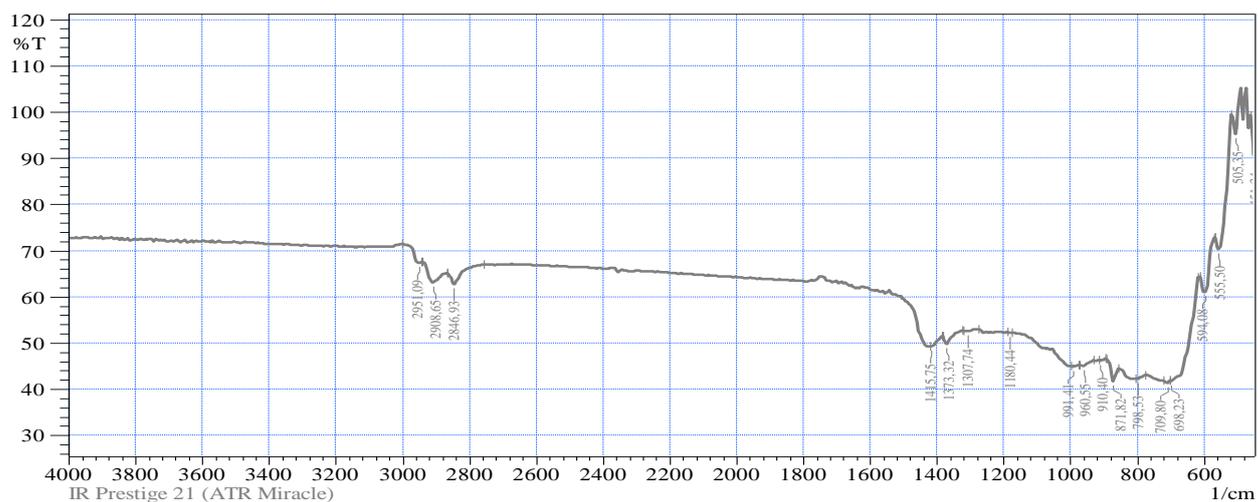
В спектрах (рис. 33) вулканизата видны интенсивные полосы в области от 450 до  $3000\text{ см}^{-1}$  – полосы валентных колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$ ,  $2951,09, 2908,65, 2846,93\text{ см}^{-1}$  обусловлены смещением колебаний групп  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ .  $2951,09\text{ см}^{-1}$  перекрывается поглощением алканов  $-\text{C}-\text{H}_2-$  имеет также полосы веерных и крутильных колебаний около 1300. В наших исследованиях полосы веерных и крутильных колебаний  $1307,74\text{ см}^{-1}$ . Положение полосы  $1180,44\text{ см}^{-1}$  более постоянно. Пик поглощения в области  $698,23, 709,80, 798,53\text{ см}^{-1}$  содержит серосодержащие функциональные группы  $-\text{C}-\text{S}-$  сульфоксиды. Группа  $\text{S}-\text{CH}_2$  полоса  $\sim 1415,75\text{ см}^{-1}$  соответствующей полосе  $\text{C}-\text{CH}_2$  [171].

Вулканизатов на основе регенерата из шин при старении ненасыщенность изменяется незначительно. Об этом можно судить по полосам поглощения при  $991,41, 960,55, 910,40\text{ см}^{-1}$  (деформационные и валентные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в структурах  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$  и  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ ), так как интенсивность полосы поглощения при  $1643,35\text{ см}^{-1}$  (рис.32), который характерно для валентных колебаний двойной связи  $\text{C}-\text{C}$ , заметно возрастает и поэтому одновременно наблюдается расширение ее в область более низких частот. Интенсивность валентных колебаний имеет сильную зависимость от молекулярного окружения. Очевиден тот факт, что при взаимодействии полимерной цепи понижается симметрия молекулы относительно двойных связей, что дает полосу поглощения большей интенсивности [171-174].



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	451,34	91,584	6,156	459,06	447,49	0,291	0,175
2	505,35	94,546	7,343	516,92	493,78	0,147	0,397
3	555,50	69,491	8,683	567,07	520,78	5,029	1,680
4	597,93	60,575	6,155	613,36	570,93	7,990	0,940
5	817,82	43,604	0,228	852,54	813,96	13,606	0,090
6	991,41	43,410	3,102	1053,13	929,69	43,020	1,963
7	1072,42	47,510	0,907	1215,15	1056,99	45,913	0,292
8	1373,32	54,748	1,806	1384,89	1342,46	10,804	0,256
9	1431,18	54,853	3,121	1477,47	1400,32	19,218	1,106
10	1516,05	58,462	0,750	1523,76	1481,33	9,610	0,090
11	1643,35	59,155	0,795	1689,64	1635,64	11,723	0,165
12	2846,93	62,011	3,750	2862,36	2758,21	19,083	0,546
13	2912,51	62,251	4,860	2939,52	2866,22	13,840	0,951
14	2954,95	67,547	1,077	2997,38	2943,37	8,599	0,094

Рисунок 32- ИК - спектр шинного регенерата



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	451,34	90,553	7,301	459,06	447,49	0,317	0,207
2	505,35	95,262	5,202	513,07	493,78	0,138	0,267
3	555,50	70,256	8,814	567,07	516,92	4,951	1,721
4	594,08	61,109	7,014	613,36	570,93	7,851	0,948
5	698,23	41,712	1,073	702,09	617,22	26,825	2,904
6	709,80	41,396	0,438	721,38	702,09	7,345	0,045
7	798,53	42,167	0,286	806,25	775,38	11,442	0,035
8	871,82	41,725	3,604	891,11	856,39	12,430	0,495
9	910,40	46,185	0,110	914,26	894,97	6,438	0,012
10	960,55	45,018	0,509	972,12	929,69	14,488	0,090
11	991,41	44,883	0,225	999,13	975,98	8,018	0,027
12	1180,44	52,217	0,063	1188,15	1176,58	3,263	0,003
13	1307,74	52,470	0,270	1319,31	1276,88	11,789	0,033
14	1373,32	49,719	1,850	1381,03	1323,17	16,696	0,301
15	1415,75	49,191	0,362	1419,61	1384,89	10,365	0,063
16	2846,93	62,620	2,812	2866,22	2758,21	19,913	0,477
17	2908,65	63,046	3,491	2939,52	2866,22	13,922	0,822
18	2951,09	67,286	0,732	3001,24	2943,37	9,142	0,076

Рисунок 33 - ИК – спектр резины для нащпальных подрельсовых прокладок

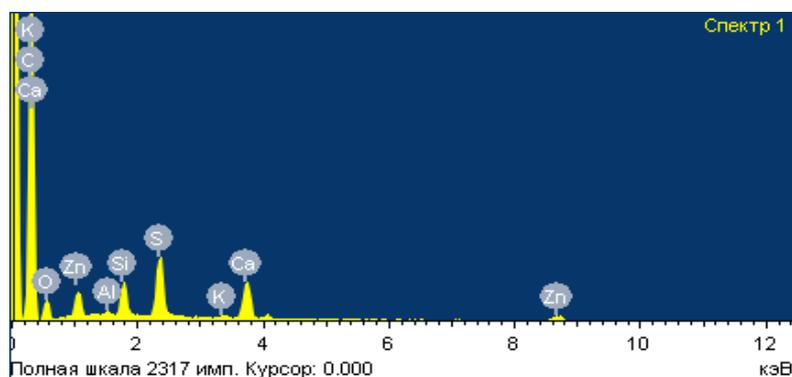
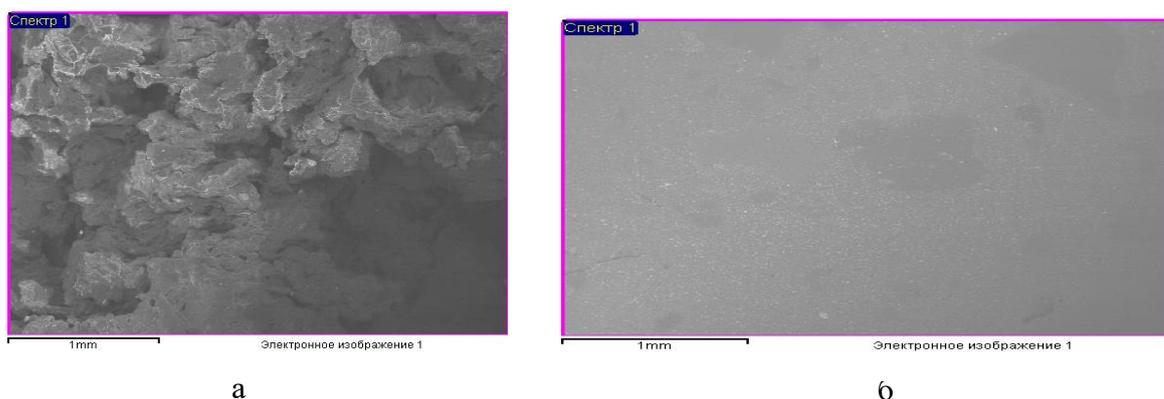


Рисунок 34 – Энергодисперсионный спектр резины для нащпальных подрельсовых прокладок

Результаты ЭДС представлены на рисунке 34. Анализ показал наличие следующих элементов, %: С – 82,67; О - 7,76; Al - 0,15; Si – 1,24; s – 2,84; К – 0,16; Са – 2,76; Zn – 2,42 в итоге 100.00%.

Структуру регенерата и резины изучали методом электронной микроскопии. Исследован микроснимок поверхности среза образцов (рис 35, а и б) на основе ОДСВ лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при увеличении  $\times 1000$ . Видно, что структура резины однородная, компоненты распределены равномерно и отсутствуют агломераты частиц дисперсного наполнителя в эластомерной матрице.



а - регенерат; б - вулканизат

Рисунок 35 - Микрофотография поверхности исследуемого образца регенерата (а) и вулканизата (б)

На рисунке 36 приведены снимки полученных нами продукции шинного регенерата (а) и нащпальной подрельсовой прокладки (б).



а - регенерат; б - нащпальная подрельсовая прокладка

Рисунок 36 – Снимки полученных продукции шинного регенерата (а) и нащпальной подрельсовой прокладки (б)

Нами сравнивались результаты технологических и физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов. Сравнительные анализы разных рецептур приведены в таблицах 37,38 и в рисунках 37-48 [171].

Таблица 37 - Сравнительные результаты испытаний образцов с заменой технического углерода на ОДСВ и ОГСА

Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 56291-2014	Номер образца						
		Эталон	1	2	3	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание техуглерода, м.ч.		10	5	3	0	5	3	0
Содержание ОДСВ, м.ч.		0	5	7	10	0	0	0
Содержание ОГСА, м.ч.		0	0	0	0	5	7	10
Изменение относительного удлинения при разрыве после комплексного климатического старения по показателям от фактических значений, определенных до климатического старения, %	± 30%	-24%	-26%	-27%	-27%	-24%	-24%	-26%

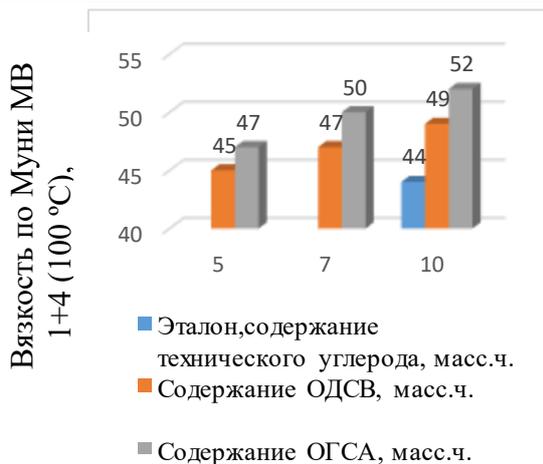


Рисунок 37 - Диаграмма зависимости вязкости резиновой смеси для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

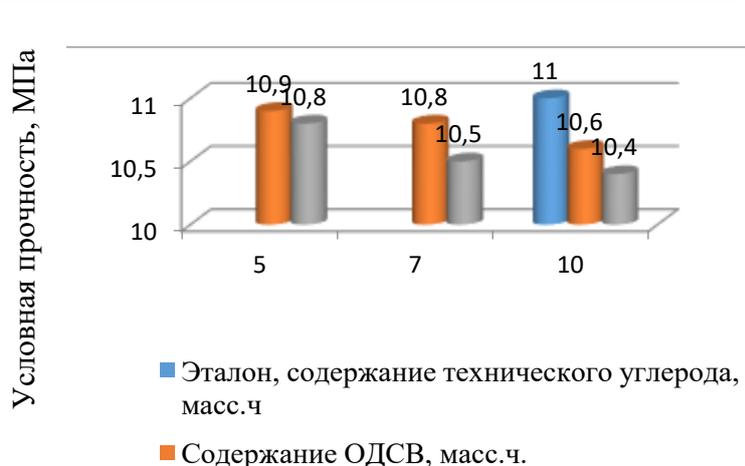


Рисунок 38 - Диаграмма зависимости условной прочности резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА



Рисунок 39 - Диаграмма зависимости относительного удлинения при разрыве резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА



Рисунок 40 - Диаграмма зависимости сопротивления раздиру резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

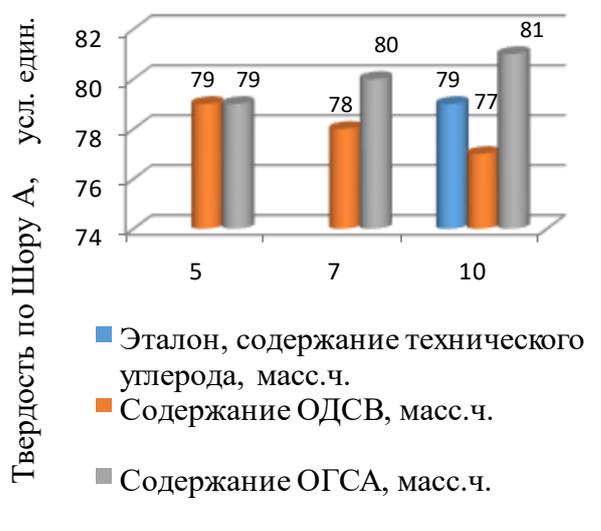


Рисунок 41 - Диаграмма зависимости твердости по Шору резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

Относительное удлинение при разрыве после комплексного климатического старения, %

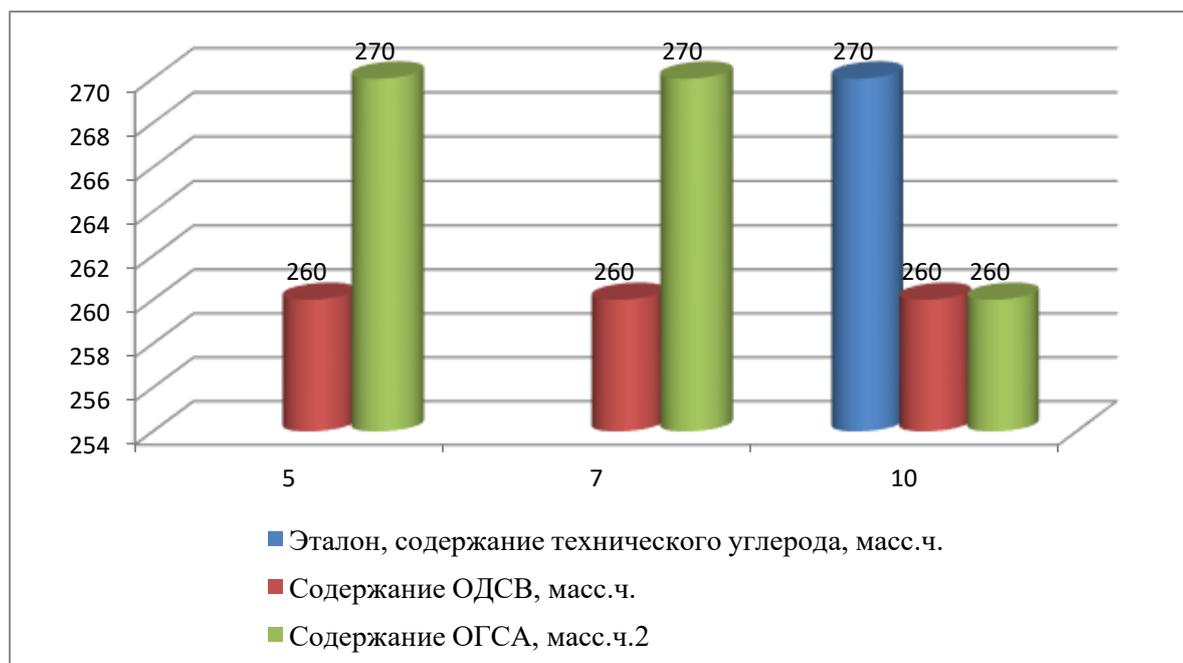


Рисунок 42 - Диаграмма зависимости относительного удлинения при разрыве резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

Таблица 38 – Сравнительные результаты испытаний образцов с заменой ОДСВ и ОГСА на стеариновую кислоту

Наименование показателей	Норма	Номер образца						
		Эталон	4	5	6	4 <sup>1</sup>	5 <sup>1</sup>	6 <sup>1</sup>
Содержание стеариновой кислоты, масс.ч.		0,6						
<i>Содержание ОДСВ, масс.ч.</i>			0,3	0,6	0,9			
<i>Содержание ОГСА, масс.ч.</i>						0,3	0,6	0,9
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9	-21,5	-21,8	-20,9	-21,8	-20,9	-21,2
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9	-21,5	-21,2	-21,4	-21,2	-21,4	-21,0

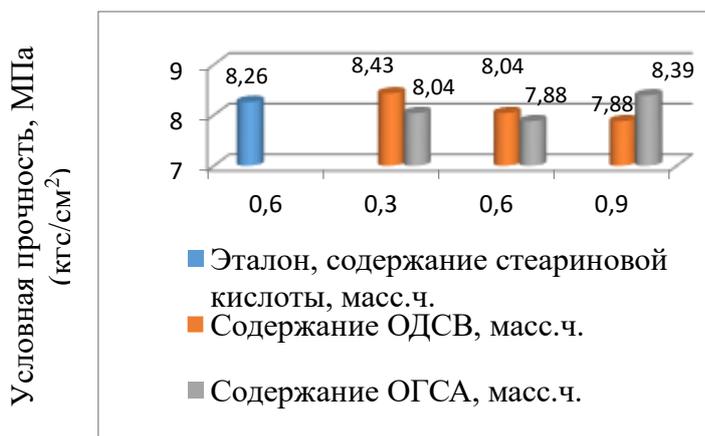


Рисунок 43 - Диаграмма зависимости условной прочности резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

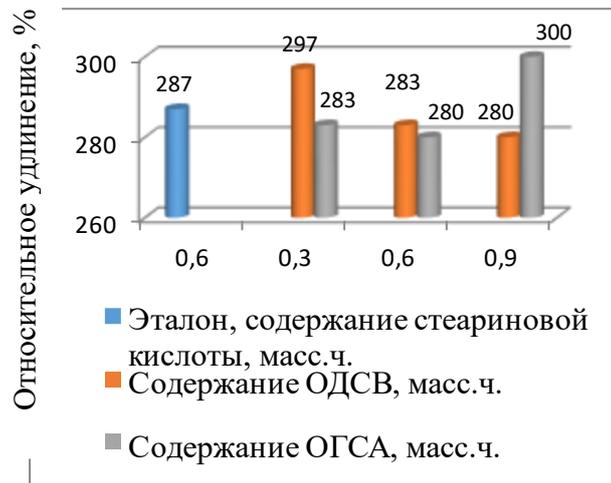


Рисунок 44 - Диаграмма зависимости относительного удлинения резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

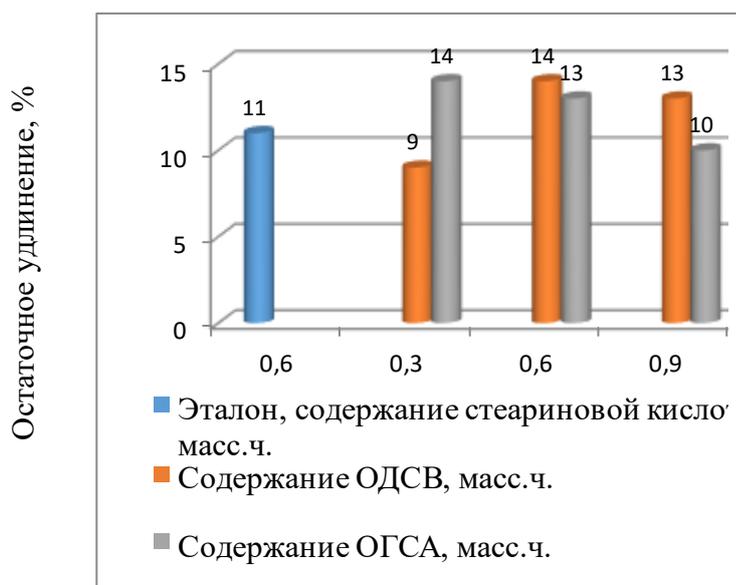


Рисунок 45 - Диаграмма зависимости остаточного удлинения резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

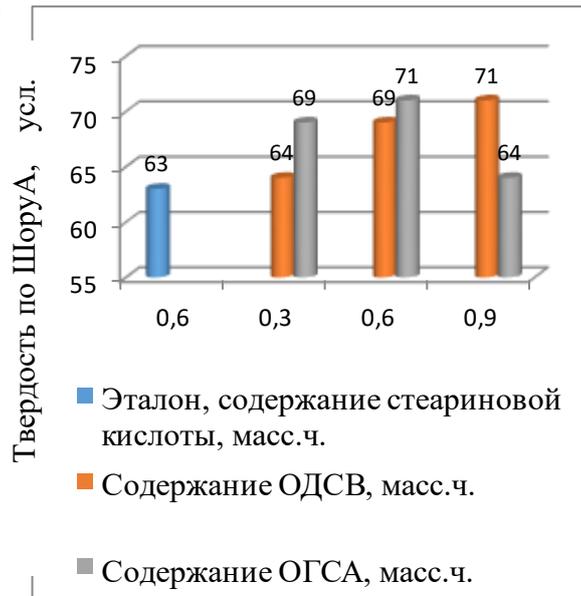


Рисунок 46 - Диаграмма зависимости твердости по Шору резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

Впервые исследуется возможность частичной замены технического углерода и полной замены стеариновой кислоты на отходы масложировой промышленности (ОДСВ, ОГСА). Как видно из анализа диаграмм, значение вязкости по Муни для резиновой смеси, содержащей технический углерод равно 44,0 усл.ед, а для исследуемых резиновых смесей, содержащих ОГСА, находится в интервале 47-52 усл.ед., а содержащих ОДСВ находится в интервале 45-49 усл.ед., (рисунок 37) [171].

Условная прочность после термического старения в воздухе, МПа

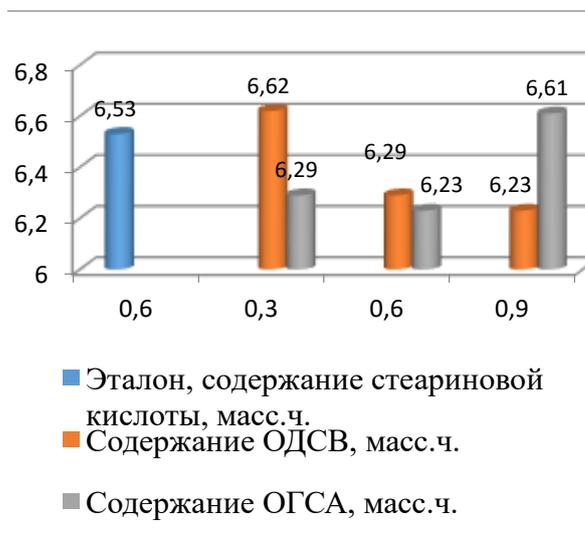


Рисунок 47 - Диаграмма зависимости условной прочности резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

Относительное удлинение при разрыве после термического старения, %

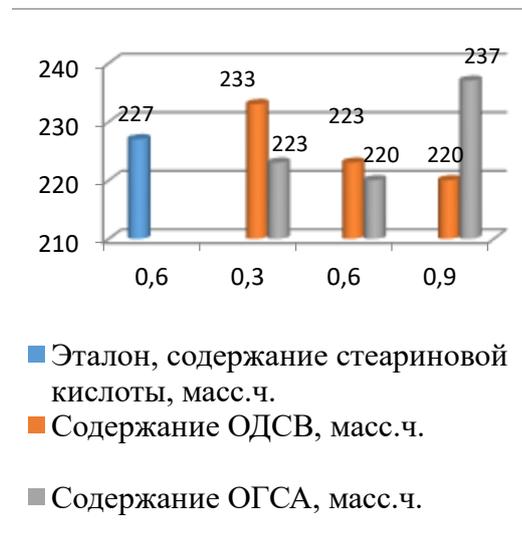


Рисунок 48 - Диаграмма зависимости относительного удлинения при разрыве резины для изготовления подрельсовой прокладки от содержания ОДСВ и ОГСА

Значение условной прочности для вулканизатов, содержащей технический углерод равно 11,0 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА, находится в интервале 10,4-10,8 МПа, для резин, содержащих ОДСВ находится в интервале 10,6-10,9 МПа, (рисунок 38). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА возрастает с 350 % до 357%, для вулканизатов, содержащих ОДСВ с 353% до 357% по сравнению с эталонной резиновой смесью, равной 357% (рисунок 39). Сопротивление раздиру эталонной резины 64,9кН/м, для содержащих ОГСА возрастает с 54,4 до 63,99кН/м, для содержащих ОДСВ увеличивается с 59,2 до 64,4 кН/м (рисунок 40). Твердость по ШоруА находится для исследуемых резин, содержащих ОГСА в интервале 79-81 усл. ед., содержащих ОДСВ 77-79 усл.ед, а для эталонной резины 79 усл. ед. (рисунок 41). Резиновая смесь для напальных подрельсовых прокладок готовится на основе полученного регенерата [171].

Проведенные исследования по частичной замене технического углерода на ОГСА и ОДСВ показали, что в полученных резинах показатели (относительное удлинение при разрыве, твердость) значительно выше, чем у контрольной резины за счет добавления 10 масс.ч. каучука, 5 масс.ч. техуглерода и 5 масс.ч. ОДСВ /или ОГСА. Основную роль в усилении регенерата играет каучук, влияние технического углерода менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые ингредиенты как ОДСВ и ОГСА [171].

Проведенные исследования показывают, что условная прочность и сопротивление раздиру (рисунок 38,40) снижаются при замене технического

углерода на ОГСА, а также на ОДСВ, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины [171].

А также по проведенным по образцам 4<sup>1</sup>, 5<sup>1</sup>, 6<sup>1</sup> значение условной прочности при растяжении для вулканизатов, содержащих стеариновую кислоту равна 8,26 МПа, а для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА, находится в интервале 7,88-8,39 МПа, для содержащих ОДСВ 7,88-8,43 МПа (рисунок 43). Относительное удлинение при разрыве для исследуемых вулканизатов, содержащих ОГСА возрастает с 280 % до 300%, для содержащих ОДСВ с 280 до 297% (рисунок 44). Твердость по ШоруА находится для исследуемых, содержащих ОГСА и ОДСВ в интервале 64-71 усл. ед., для эталонной резины 63 усл. ед. (рисунок 46), что соответствует показателям нормы контроля. Влияние технического углерода и стеариновой кислоты менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые ингредиенты [171].

По данным таблицы 36,37 и по рисункам 37-48 можно сказать, что проведенные исследования показывают, что показатели остаются в пределах допустимых для данной резины. Поэтому технический углерод и стеариновую кислоту можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые ингредиенты [171].

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовой прокладки железнодорожных путей, так как при использовании отходов масложировой промышленности (ОДСВ, ОГСА) показатели свойств резин практически не изменяются, соответствует нормам контроля.

### 3.5 Предлагаемая технологическая схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей

Принципиальная технологическая и аппаратурно-технологическая схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей показана на рисунках 49-51.

Технология резинотехнических изделий (РТИ) включает в себя ряд операций, переходов и превращений сырья и исходных материалов. Переработка сырья в изделия в резиновой промышленности заключается в изменении его свойств, состояния, формы и размеров в результате физико-механических воздействий и химических превращений.

При получении регенерата из шинной крошки (рисунок 50) включают операции смешения ингредиентов в смесителе сыпучих компонентов, девулканизацию резины в кулачковом экструдере и на вальцах при температуре, не превышающей 100°C. Все ингредиенты резиновая крошка, соапсток, мазут, активатор Е-215, канифол сосновая из расходного бункера (1-4) подается на дозаторы (5), взвешиваем, после подается в котел (6) для девулканизаций. После девулканизаций подается на валций (7). После на охлаждению в охладительно-сушильную камеру (8). Готовую продукцию отправляем в склад (9).

Далее получали резиновую смесь [120]. Резиновую смесь готовили в лабораторном резиносмесителе периодического действия при температуре 40°C и продолжительности смешения на овальном роторе в течение 25 минут.

На первой стадии готовят маточную смесь (рисунок 51). Для этого чаще используют резиносмеситель (8) периодического действия РСВД-250-40.ТУ. Все ингредиенты (шинный регенерат, каучук, технический углерод + ОДСВ/или ОГСА, микровоск, ацетонанил, белила цинковая) через расходные бункера (1-4) подается в дозаторы (7), взвешиваем, отправляем в резиносмеситель (8).

Продолжительность приготовления маточной смеси обычно не превышает 3 мин, а температура смеси 140°C. Готовую маточную смесь выгружают из резиносмесителя в гранулятор (9). С вибротранспортера (10) гранулы подаются в охладительно-сушильную камеру (11). Из камеры маточная смесь (готовый смесь 1-стадий) подаются в осадительный емкость (12), после в расходный бункер (15). Остальные ингредиенты сера, сульфенамид Ц, каптак подаются в расходные бункера (13,14,16), затем взвешиваем в дозаторе (18), отправляем в резиносмеситель (17) второй стадии смешения. Сера и ускорители из бункеров 13,14,16 после взвешивания на автоматических весах (18) подаются в резиносмеситель (17). Температура резиновой смеси на второй стадии смешения не должна превышать 110°C.

Доработку готовой резиновой смеси, ее охлаждение и листование проводят на агрегате из трех вальцов. Иногда вместо агрегата их трех вальцов в линии устанавливают червячную машину РСНД -380/450 с листовальной

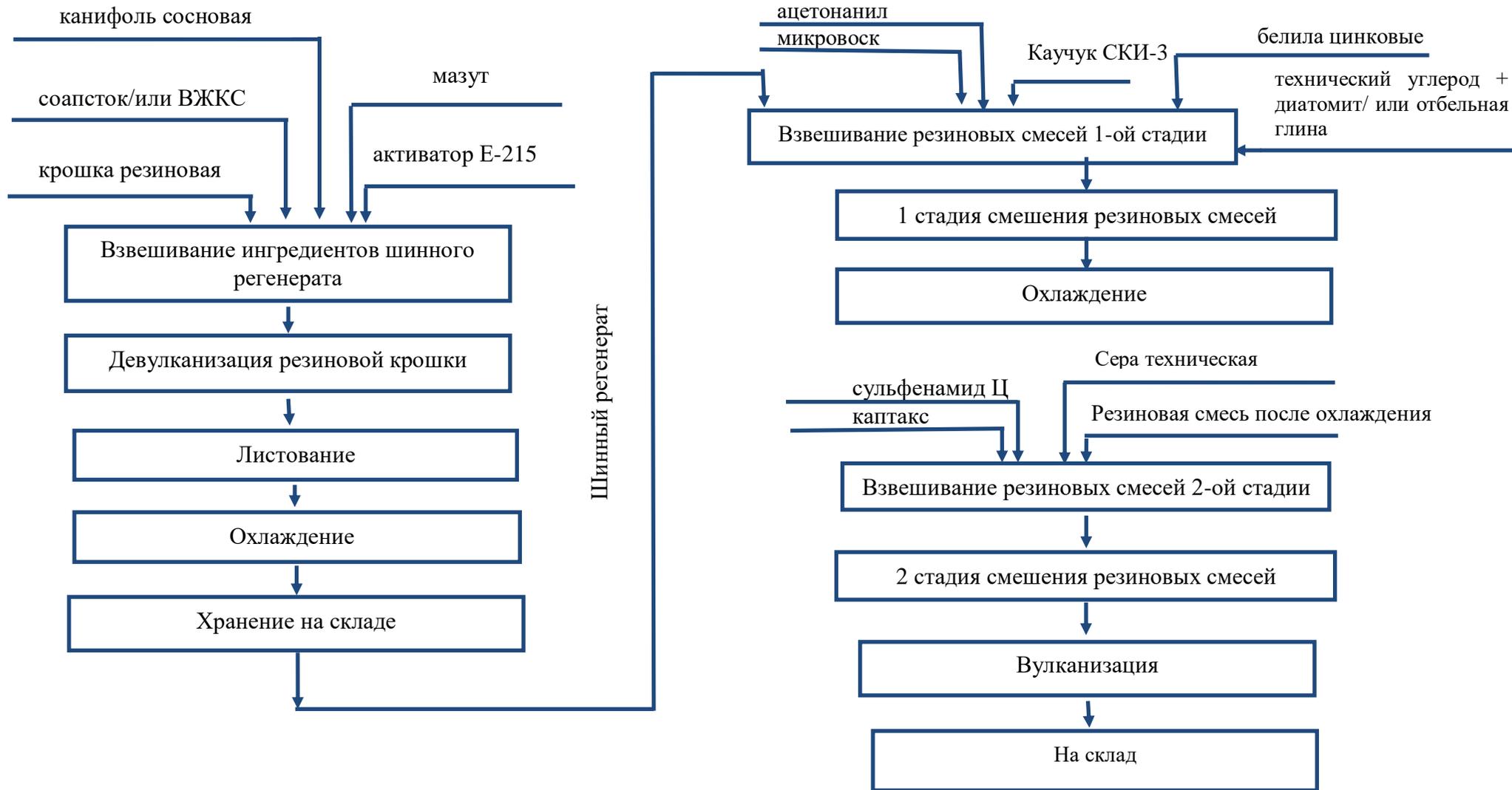
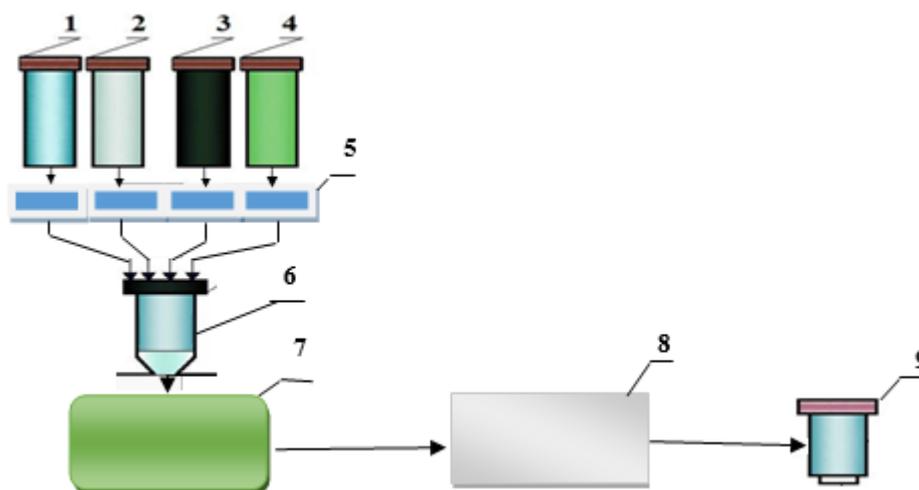
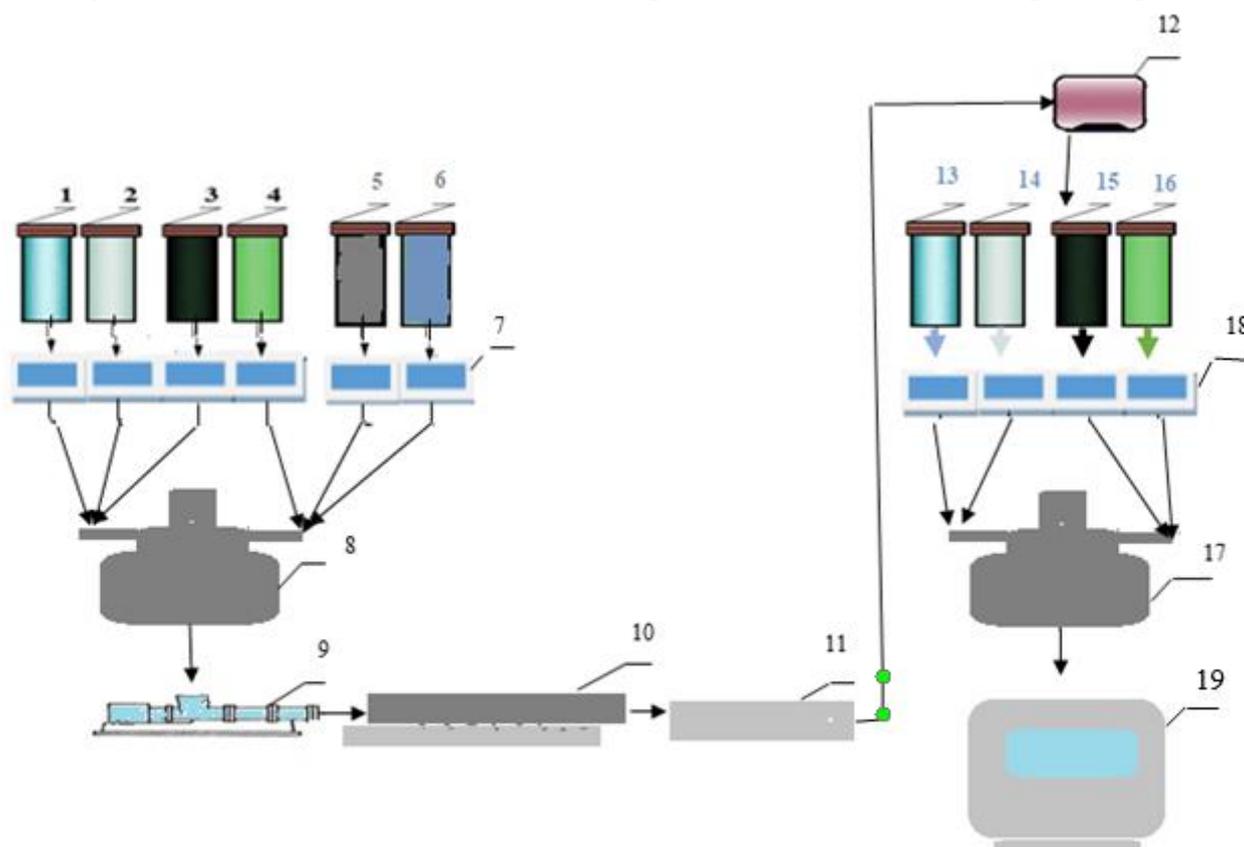


Рисунок 49 - Предлагаемая принципиальная схема процесса приготовления шинного регенерата и резиновых смесей



1,2,3,4 –расходные бункеры для резиновой крошки, мылстока, мазута, активатора Е-215, канифоли сосновой; 5 – дозаторы, 6 –котел для девулканизаций, 7 – вальцы; 8 – охладительно-сушильная камера; 9 – склад готовой продукции

Рисунок 50 - Технологическая схема приготовления шинного регенерата



1,2,3,4,5,6-расходные бункеры для каучука, шинного регенерата, технического углерода + ОДСВ/ или отбелной глины, микровоска, ацетонанила, белила цинковой; 7,18- дозаторы; 8,17- резиносмесители; 9- гранулятор; 10 - вибротранспортер; 11- охладительно-сушильная камера; 12- осадительная емкость; 13,14,16-расходные бункеры для серы, сульфенамида «Ц», каптакса; 15 - расходный бункер для гранул маточной смеси; 19-вулканизационный пресс

Рисунок 51 - Технологическая схема изготовления резиновой смеси в две стадии

головкой и последующим охлаждением ленты. После охлаждения подается в вулканизационную пресс для вулканизаций.

Затем резиновую смесь вулканизовали на лабораторном вулканизационном прессе RDE 800\*800 с электрообогревом плит при температуре 155°C в течение 30 минут.

Физико-механические свойства полученной резиновой смеси определяли в соответствии с ГОСТ 270-75 (метод определения упругопрочностных свойств при растяжении) на универсальной испытательной машине на растяжение при комнатной температуре и скорости растяжения 200 мм/мин. Испытание резиновой смеси на определение твердости по Шору А проводили согласно ГОСТ 263-75 на твердомере при комнатной температуре. Определение сопротивления раздиру проводили в соответствии с ГОСТ 262-93. Испытание резин на стойкость к термическому старению в воздухе проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74 при температуре 90°C в течение 72 часов.

#### 4 ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУР РАЗРАБОТАННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

После создания базовой рецептуры резиновой смеси для определения оптимального соотношения компонентов рецептурной смеси целесообразно оптимизировать разработанную рецептуру резиновой смеси, которая заключается в нахождении концентраций отдельных компонентов, при которых показатели вулканизата, определяющие качество готового продукта достигают наивысших значений. Резиновая смесь соответствует требуемому уровню технологических свойств, а материальные и энергетические затраты на изготовление изделия минимальны [175,176,177-180].

Для определения оптимального количества отходов масложировой промышленности в резиновых смесях для изготовления наспальной подрельсовой прокладки, при которых достигается оптимальная относительная прочность каучуков на разрыв, мы использовали методы математического моделирования и оптимизации, выполненные в два этапа:

1. Получение адекватной математической модели, описывающей влияние входных параметров на целевые показатели.

2. Поиск оптимальных показателей.

Исследовано влияние входных параметров на условную прочность при растяжении:  $Y_1$  – условная прочность, не менее МПа.

Целью экспериментов и последующей математической обработки их результатов было определено оптимальный технологический режим изготовления резиновых смесей для подрельсовой прокладки, обеспечивающие оптимальные значения показателя  $Y_1$ . Как показано ниже, эти оптимальные значения были найдены при аналогичных технологических условиях. В качестве входных переменных (коэффициентов) использовались следующие параметры:

$X_1$  – технический углерод [масс.ч.];

$X_2$  – ОДСВ[масс.ч.];

$X_3$  – белила цинковые [масс.ч.].

На основе предварительного анализа исследуемого технологического процесса были выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 39).

Таблица 39 - Диапазоны исследования входных параметров

Factors	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Более низкий уровень (-1)	0	0	1
Верхний уровень (+1)	2	2	5
Нулевой уровень(0)	1	1	3
Переменный интервал ( $\Delta X$ )	1	1	2

Продолжение таблицы 39

1	2	3	4
Плечо- $\alpha$ ( $\alpha = 1,682$ )	2,682	2,682	6,364
Плечо+ $\alpha$	-0,682	-0,682	-0,364

На первом этапе использовалось планирование эксперимента, что значительно сократило количество необходимых экспериментов. Метод статистического планирования эксперимента основан на использовании упорядоченного плана расположения точек (входных параметров экспериментов) в факторном пространстве и использовании новой безразмерной системы координат. Это позволило получить математическую модель исследуемой системы в виде уравнения регрессии (40) в ходе 20 экспериментов. В том числе было проведено 6 параллельных экспериментов, необходимых для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии и проверки адекватности.

Целью данного исследования было определить значимые коэффициенты  $b_i$  математической модели, адекватно описывающей исследуемый процесс, которая имеет вид уравнения регрессии ( $\hat{Y}$  — это расчетное значение выходного сигнала):

$$\hat{Y} = b_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_2 + b_4 \cdot X_3 + b_5 \cdot X_1^2 + b_6 \cdot X_2^2 + b_7 \cdot X_3^2 + b_8 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_9 \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{10} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (40)$$

Нас интересуют значения коэффициентов  $b_i$  математической модели.

Для поиска оптимального технологического режима мы использовали метод нелинейного программирования, основанный на так называемом Коши Ньютона алгоритме, реализованном в системе MatLab. Метод Ньютона, алгоритм Ньютона (также известный как метод касательных) - это итерационный численный метод нахождения корня (нуля) заданной функции. Метод обладает квадратичной сходимостью. Модификацией метода является метод хорд и касательных. Также метод Ньютона может быть использован для решения задач оптимизации, в которых требуется определить ноль первой производной либо градиента в случае многомерного пространства.

Таким образом, нами была получена математическая модель процесса изготовления резиновых смесей для подрельсовой прокладки, которая адекватно описывает поведение объекта исследования в диапазоне значений входных переменных  $X$ , приведенных в последних двух строках таблицы 40.

*Исследование влияния входных параметров на условную прочность.*

План и результаты экспериментов, проведенных в безразмерном (кодированном) и натуральном масштабах, приведены в таблице 40.

Таблица 40 - План и результаты экспериментов, проведенных для выхода  $Y_1$  (условная прочность)

Экспери-мент №	Входные переменные						Выход $\hat{Y}$		Ошибка:	
	Безразмерный масштаб			Натуральный масштаб			$Y_{1\text{exp.}}$	$Y_1$ calc.	Относи- тельно %	Абсолют- ный
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	1	1	2,00	2,00	5,00	6,6000	6,5531	0,7102	0,04688
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	-1	1	1	0,00	2,00	5,00	5,8300	5,8173	0,2182	0,01272
3	1	-1	1	2,00	0,00	5,00	5,7200	5,7403	-0,3556	-0,02034
4	-1	-1	1	0,00	0,00	5,00	5,6550	5,6745	-0,3447	-0,01949
5	1	1	-1	2,00	2,00	1,00	5,8750	5,8444	0,5217	0,03065
6	-1	1	-1	0,00	2,00	1,00	6,4650	6,4335	0,4871	0,03149
7	1	-1	-1	2,00	0,00	1,00	5,7500	5,7516	-0,0272	-0,00157
8	-1	-1	-1	0,00	0,00	1,00	6,9750	7,0107	-0,5121	-0,03572
9	1,681793	0	0	2,68	1,00	3,00	5,7500	5,7729	-0,3976	-0,02286
10	-1,68179	0	0	-0,68	1,00	3,00	6,2300	6,2129	0,2743	0,01709
11	0	1,681793	0	1,00	2,68	3,00	5,3350	5,3969	-1,1608	-0,06193
12	0	-1,68179	0	1,00	-0,68	3,00	5,2550	5,1988	1,0687	0,05616
13	0	0	1,68179 3	1,00	1,00	6,36	6,6000	6,6016	-0,0238	-0,00157
14	0	0	- 1,68179	1,00	1,00	-0,36	7,1250	7,1292	-0,0589	-0,00420
15	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,2550	5,2093	0,8696	0,04570
16	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,2700	5,2093	1,1517	0,06070
17	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,2250	5,2093	0,3004	0,01570
18	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,1700	5,2093	-0,7602	-0,03930
19	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,2775	5,2093	1,2922	0,06820
20	0	0	0	1,00	1,00	3,00	5,1000	5,2093	-2,1432	-0,10930
The total error =									1,1098	0,0690

Найденные значения коэффициентов  $b_i$  в безразмерном масштабе приведен в таблице 41.

Таблица 41 - Найденные значения коэффициентов  $b_i$  в безразмерном масштабе

$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
536.70028 1	- 37.42077 9	- 14.284556	- 46.611935	1.323454	0.160943	1.557415	0.722222	1.241667	0.708333

Проверка значимости с помощью теста Стьюдента [181] показала, что все 10 найденных коэффициентов являются значимыми.

Проверка по критерию Фишера [182] показала, что уравнение (40) адекватно описывает экспериментальные результаты (расчетное значение критерия Фишера равно 0,6, что значительно меньше табличного, равного 5,1).

На рисунке 52 показан график зависимости изменения погрешности аппроксимации для каждого эксперимента, видно, что погрешность невелика, в таблице 40 приведены численные значения погрешностей.

Кроме того, были использованы критерии пригодности аппроксимации R-квадрата. Критерий R-квадрата может принимать значения только от нуля до единицы, и чем ближе он к единице, тем лучше параметрическая модель аппроксимирует исходные данные.

Чтобы определить это, мы сначала вычисляем критерий SSE (сумма квадратов из-за ошибки) - сумму квадратов ошибок по формуле:

$$SSE = \sum_{k=1}^n w_k \cdot (y_k - \hat{y}_k)^2 \quad (41)$$

$$SSE = 0,038035,$$

где:  $w_k$  - вес (если они не указаны, то считаются равными единице);

$y_k$  - экспериментальные (исходные) значения данных;

$\hat{y}_k$  - рассчитанные (прогнозируемые) значения данных;

$n$  - это число экспериментальных значений ( $n = 20$ ).

Критерий R-квадрат определяется как отношение суммы квадратов регрессии SSR относительно общей суммы квадратов (SST), т.е. полученной:

$$SSR = \sum_{k=1}^n w_k \cdot (\hat{y}_k - \bar{y}_k)^2 \quad (42)$$

$$SSR = 7,615301,$$

$$SST = \sum_{k=1}^n w_k \cdot (y_k - \bar{y}_k)^2 \quad (43)$$

$$SST = 7,653336,$$

$$R\text{-квадрат} = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (44)$$

где  $\bar{y}_k$  - среднее значение экспериментальных (исходных) данных.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для каждого опыта

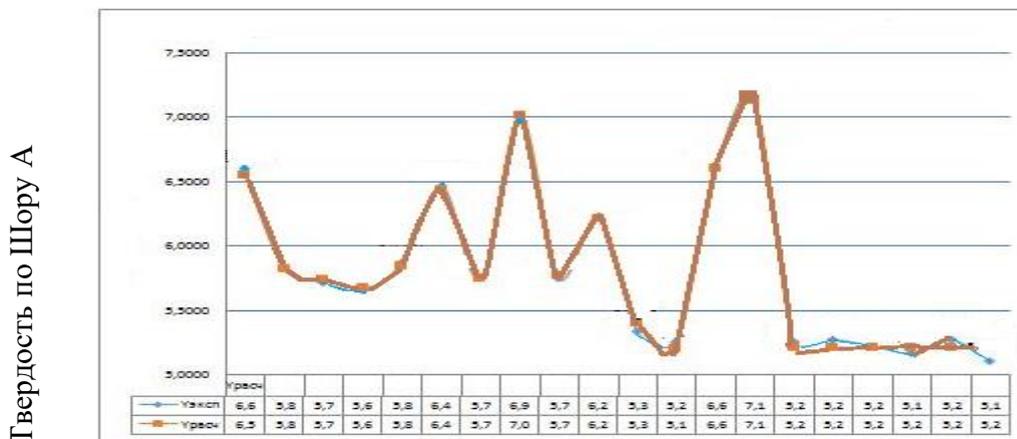


Рисунок 52 - График зависимости изменения погрешности аппроксимации для каждого эксперимента

Полученное значение равно  $R^2 = 0,99503$ , т.е. его значение достаточно близко к 1, что дополнительно подтверждает адекватность полученной математической модели (40).

На рисунках 53, 54 приведены графики зависимости изменений погрешности аппроксимации для технического углерода и ОДСВ, а на рисунке 55 результаты расчетов в программной среде MatLab.

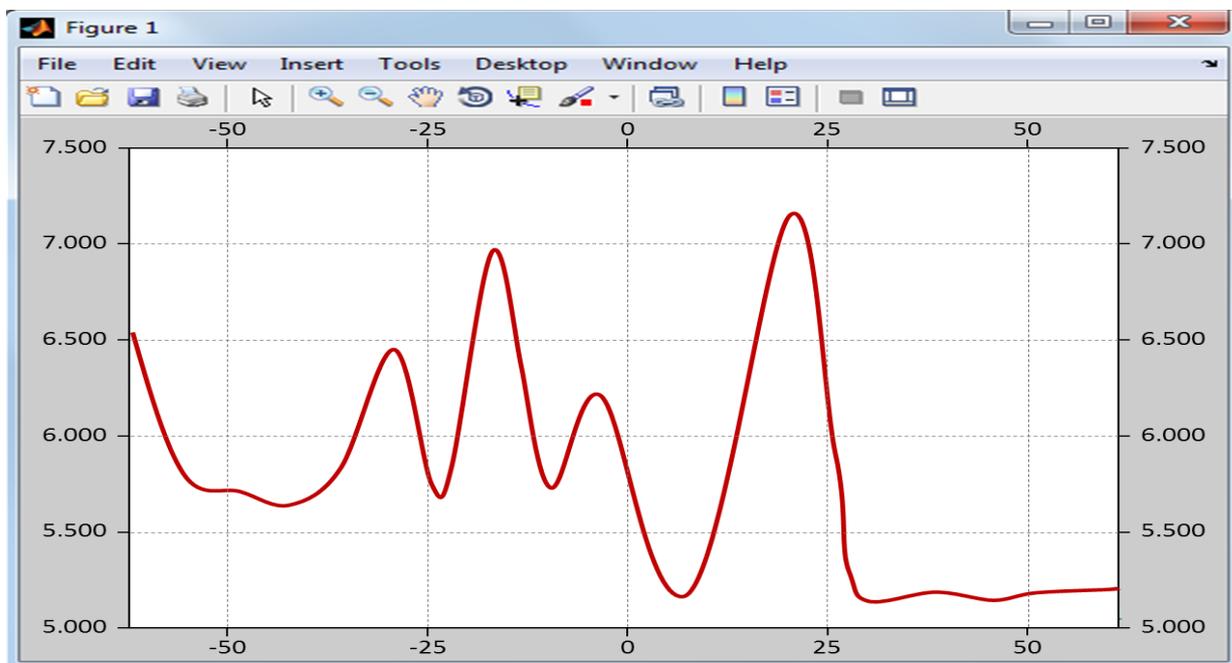


Рисунок 53 - График зависимости изменения погрешности аппроксимации для технического углерода

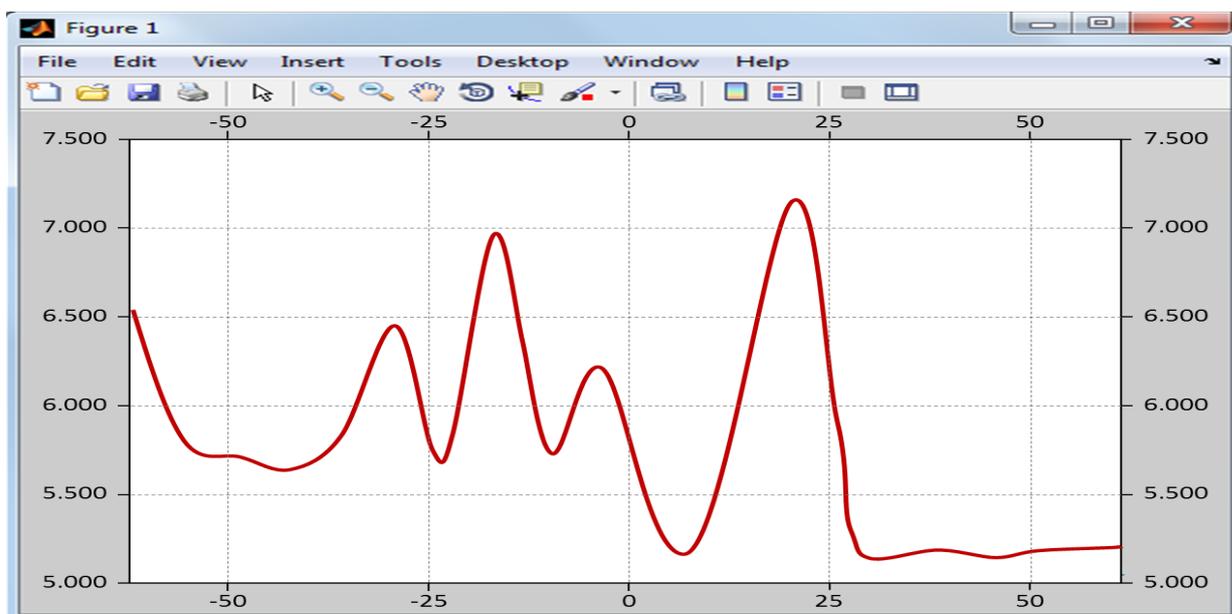


Рисунок 54 - График зависимости изменения погрешности аппроксимации для ОДСВ

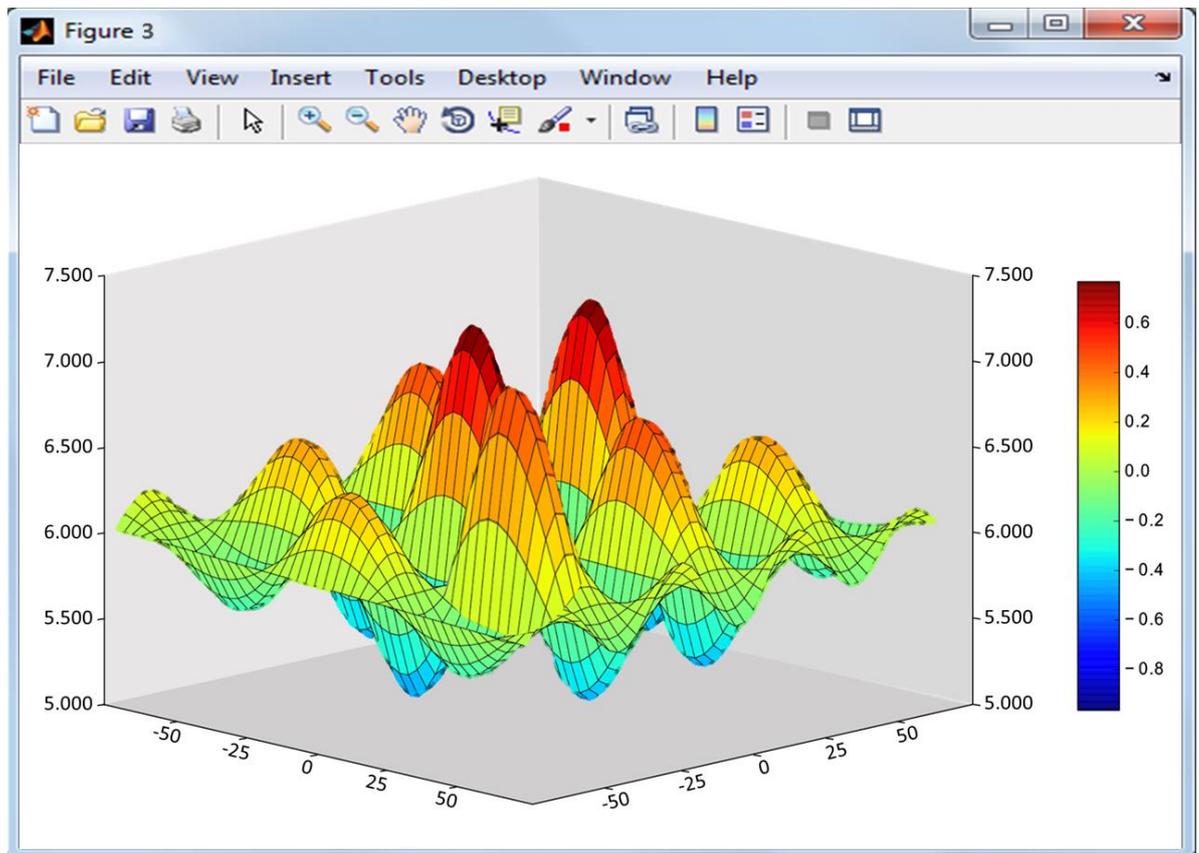


Рисунок 55 - Результаты расчетов в программной среде MatLaB

Далее определили значения коэффициентов  $b_i$  в натуральном масштабе (таблица 42).

Таблица 42 - Значения коэффициентов  $b_i$  в натуральном масштабе

$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$	$B_7$	$B_8$	$B_9$	$B_{10}$
8,076548	-	-0,438178	-	0,275451	0,029792	0,145963	0,1675	0,165625	0,09
	1,34614		1,20985						

Полученная адекватная математическая модель позволяет осуществлять поиск оптимальных рабочих параметров технологического процесса, обеспечивающих оптимальный показатель условной прочности при изготовлении резиновых смесей для подрельсовой прокладки.

Проведя имитационное моделирование с использованием уравнения (40) и найденных параметров модели, мы получили графики зависимостей условной прочности от значений рабочих параметров, показанные на рисунках 56-59. На графиках используются следующие значения переменных:

$X_{1A}=0$	$X_{2A}=0$	$X_{3A}=1$	- нижний уровень (-1)
$X_{1Z}=2$	$X_{2Z}=2$	$X_{3Z}=5$	- верхний уровень(+1)
$X_{1O}=1$	$X_{2O}=1$	$X_{3O}=3$	- нулевой уровень (0)

X1D=1	X2D=1	X3D=2	-переменный интервал ( $\Delta X$ )
X1AA= -0,682	X2AA= -6.977	X3AA=- 0,364	- плечо $-\alpha$ (нижняя граница)
X1ZZ=2,682	X2ZZ=2,682	X3ZZ=0,364	плечо $+\alpha$ (верхняя граница)

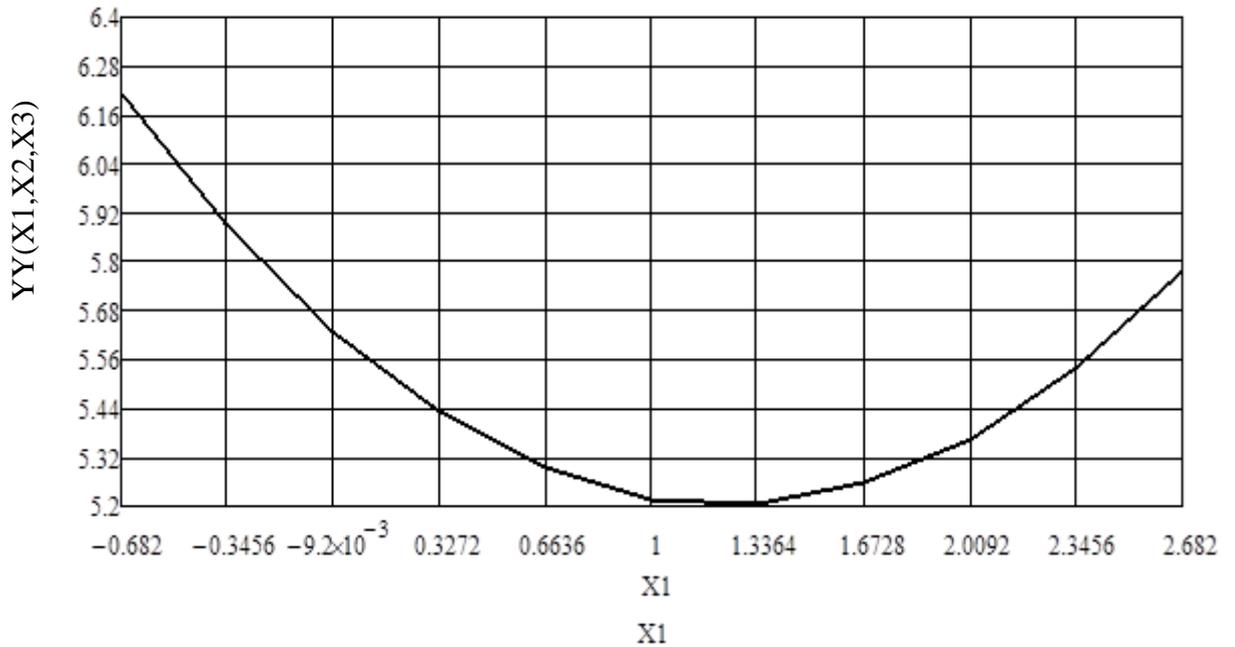


Рисунок 56 – Зависимость выходного сигнала от  $X1$

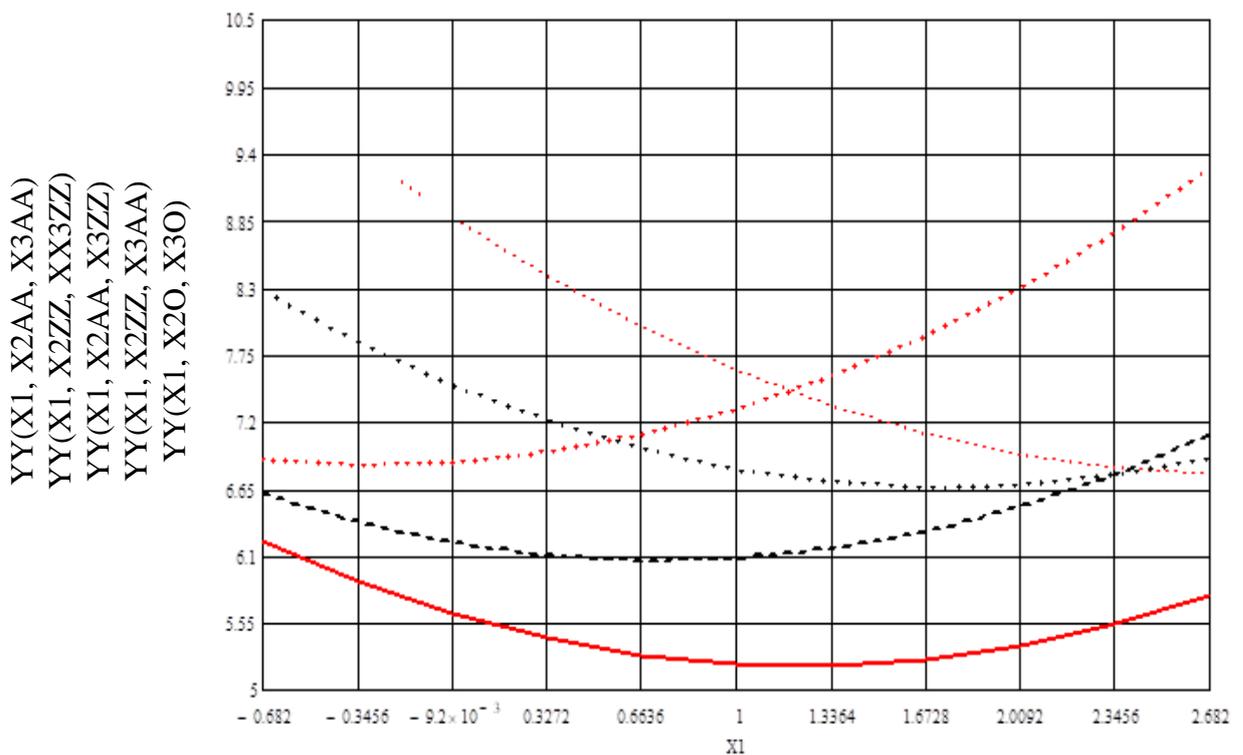


Рисунок 57 - Зависимость выходных данных от  $X1$  при граничных и средних значениях  $X2$  и  $X3$

YY(X1AA, X2, X3AA)  
 YY(X1ZZ, X2, XX3ZZ)  
 YY(X1AA, X2, X3ZZ)  
 YY(X1ZZ, X2, X3AA)  
 YY(X1O, X2, X3O)

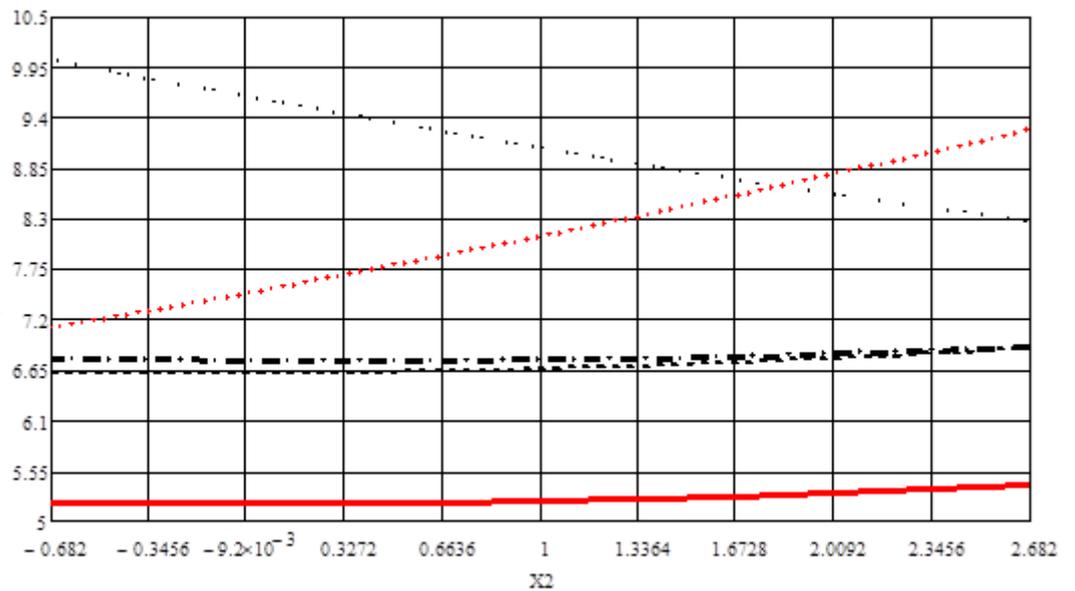


Рисунок 58 - Зависимость выходных данных от X2 при граничных и средних значениях X1 и X3

YY(X1AA, X2AA, X3)  
 YY(X1ZZ, X2ZZ, XX3)  
 YY(X1AA, X2ZZ, X3)  
 YY(X1ZZ, X2AA, X3)  
 YY(X1O, X2O, X3)

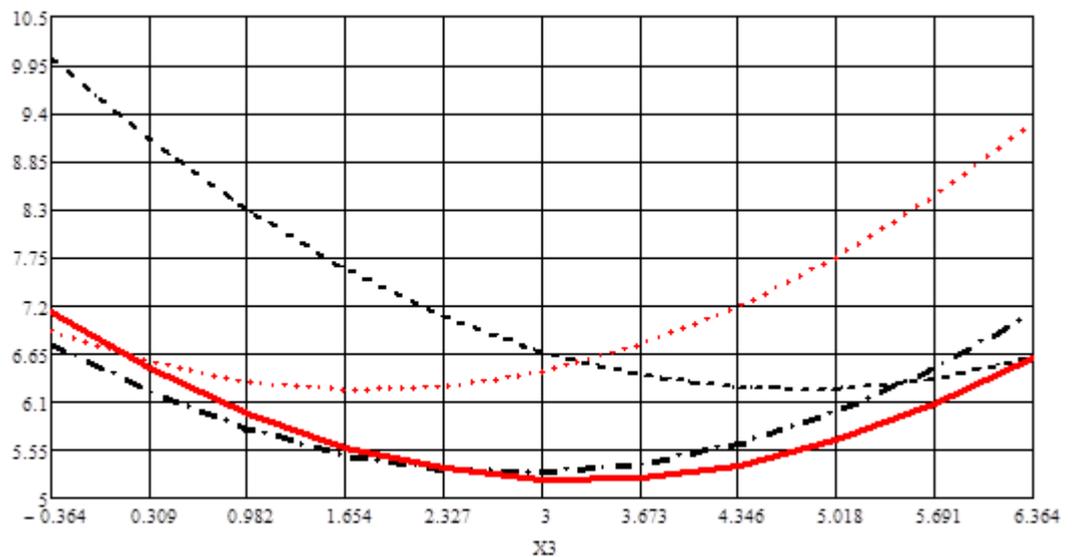


Рисунок 59 - Зависимость выходных данных от X3 при граничных и средних значениях X1 и X2

Полученные графики иллюстрируют влияние входных параметров X на положение крайней точки, соответствующей оптимальной условной прочности.

## 5 Оценка экономической эффективности при получении резиновой смеси с использованием отходов масложировой промышленности

В Казахстане реализуют несколько крупных проектов по расширению возможностей транзита. В министерстве индустрии и инфраструктурного развития озвучили [LS](#) подробности. По информации ведомства, к 2030 году объемы транзита через Казахстан планируется увеличить до 35 млн. тонн, в том числе до 2 млн. контейнеров. В 2022 году данный показатель составлял 26,8 млн. тонн (+12,6% по сравнению с годом ранее). Для достижения целей в Казахстане реализуется ряд инфраструктурных проектов. В том числе с прошлого года возводятся вторые железнодорожные пути на участке Достык – Мойынты (833 км). Объем частных инвестиций в 2022-2025 годы, согласно нацпроекту, составляет 938,1 млрд. тенге. В 2023 году запланированы 304,1 млрд. тенге [183].

В настоящее время для изготовления подрельсовых прокладок используется технический углерод, которое закупается за рубежом. В нашей работе мы заменяем на отходы масложировой промышленности. В работе представлены результаты получения эластомерных композиций с использованием отходов масложировой промышленности. Стоимость 1 кг ОДСВ на АО «ШымкентМай» в 2023 году составляла 35 тенге.

Для расчета экономического эффекта производства ТОО «ЭКО-Шина» при переработке отходов масложировой промышленности была применена стандартная номенклатура основных статей калькуляций: сырье и материалы; топливо и энергия на технологические цели; заработанная плата производственных рабочих; общепроизводственные расходы; общехозяйственные расходы; прочие производственные расходы; коммерческие расходы [184-187].

Экономическая эффективность рассчитана по показателю затрат на 1 тонну сырья и годовой производительности на товарную продукцию. Абсолютная экономия от снижения себестоимости товарной продукции в плановом периоде рассчитывается по формуле (45):

$$\mathcal{E}_{\text{абс эфф}} = \frac{Z_{\text{тпб}} - Z_{\text{тпп}} \text{ТП}}{100} \quad (45)$$

Исходя из тех же данных определяют процент снижения затрат на 1т товарной продукции в планируемом периоде в сравнении с отчетным периодом (Ст.п.):

$$S_{\text{тп}} = \frac{Z_{\text{тпб}} - Z_{\text{тпп}}}{Z_{\text{тпб}}} * 100 \quad (46)$$

где:  $Z_{\text{тпб}}$  – затраты на 1т товарной продукции и в отчетном периоде, тг;

$Z_{\text{тп}}$  – то же, в плановом периоде; ТП – стоимость товарной продукции в плановом периоде, тыс. тг.

Следует иметь в виду, что на уровень затрат оказывает влияние целый ряд факторов, в том числе изменение норм расхода и цен на материалы, рост производительности труда, изменение объема производства и другие. Ввиду этого, при расчетах необходимо определить влияние каждого из вышеперечисленных факторов на общий экономический эффект.

Себестоимость продукции складывается из заводской себестоимости и непроизводственных расходов. Полная себестоимость представляет собой производственную себестоимость плюс производственные и непроизводственные расходы.

Расчет выполнен на примере рецептуры резиновых смесей для подрельсовой прокладки на основе полученного регенерата (образец 3) с заменой технического углерода на ОДСВ. Рецепт опытной смеси, затраты на сырье и материалы при изготовлении 1 т резиновой смеси представлены в таблицах 43,44 соответственно.

Таблица 43 – Калькуляция себестоимости получения 1т опытной резиновой смеси для изготовления нашпальной подрельсовой прокладки по предлагаемой технологии

Наименование	Норма расхода, кг	Цена на единицу, тенге	Сумма, тенге
Регенерат	743,80	111	82561,80
Каучук СКИ-3	82,60	1350	111510,00
Сера техническая	24,80	510	12648,00
Каптакс	12,40	2520	31248,00
Белила цинковые	24,80	2250	55800,00
Микровоск	20,70	300	6210,00
Ацетонанил	8,30	2150	17845,00
ОДСВ	82,60	35	2891,00
<b>ИТОГО</b>	<b>1000</b>		<b>320713,80</b>

Из таблицы 43 следует, что стоимость приобретения сырья составляет 320713,80 тенге за 1 тонну произведенной продукции. Производственная мощность завода по производству готовой продукции 400 тонн в год цена готовой продукции 1500 000 тенге за тонну. При этом объем реализованной продукции (с учетом того, что завод работает 240 дней в году) составляет 600 000 000 тенге. Эти расчеты не учитывают аренду помещения.

Таблица 44 - Экономическая эффективность производства 1 тонны резиновой смеси для изготовления нащпальной подрельсовой прокладки

Наименование	Единица измерения	Норма расхода	Цена на единицу, тенге	Сумма, тенге
1. Годовой объем реализованной продукции	тонна	1000		128
2. Прибыль от проданного продукта				385050,6
3. Себестоимость годового выпуска продукции, в том числе:		1114949,4		1114949,4
3.1 Сырье и материалы	тонна	1000		320713,80
3.2 Электроэнергия	кВт.ч	8000	30,5	244000
3.3 Пар водяной	Гкал	3,290	3456	11370,2
3.4 Вода оборотная	м <sup>3</sup>	8,420	3428,2	28865,4
3.5 Заработная плата производственных рабочих	тенге			300000
3.6 Начисления на заработную плату производственных рабочих (40%)	тенге			120000
3.7 Общепроизводственные расходы -10% к оплате труда основных производственных рабочих.				30000
3.8 Общехозяйственные расходы - 20% к оплате труда основных производственных рабочих				60000

В настоящее время для изготовления подрельсовой прокладки на ТОО «ЭКО-Шина» (г.Шымкент) используются стеариновая кислота и технический углерод, которые закупаются за рубежом. Цена технического углерода составляет 670 тенге, а стеариновой кислоты 980 тенге (цена на единицу). Цена за тонну подрельсовой прокладки для железных путей составляет 1,5 млн. в тенге.

$$P=C-S \quad (47)$$

где: P-прибыль;

C-цена;

S-сумма.

$$P=1500000-1114949,4=385050,6$$

Рентабельность или доход (R) определяется по формуле:

$$R=P/C \times 100 \quad (48)$$

где:  $R=(385050,6/1114949,4) \times 100=34\%$

Средняя цена сырья, тенге / кг: регенерат –111; Каучук СКИ-3 – 1350; Сера техническая – 510; Каптакс – 2520; Белила цинковые – 2250; Микровоск – 300; Ацетонанил – 2150; ОДСВ –35.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Проведены теоретические и экспериментальные исследования по разработке технологических добавок на основе отхода масложировой промышленности и их испытания в производстве РТИ.

2. Выбран метод выделения жирных кислот из соапстока [115];

3. Изучен состав и свойства отходов масложировой промышленности (соапсток, ОДСВ, ОГСА). Показано, что отработанные диатомитовые фильтровальные порошки со стадии вымораживания представляют собой органо-минеральную композицию, органическая часть содержит жирные кислоты, триацилглицериды, воск, могут служить сырьём для производства РТИ.

Анализ ИК-спектров соапстока и ВЖКС показал, что их состав практически идентичен жирно-кислотному составу перерабатываемого подсолнечного масла.

4. Разработаны рецептуры шинного регенерата с применением соапстока. Испытывался полученный регенерат на соответствие техническим условиям. По результатам испытаний установлена возможность полной замены стеариновой кислоты на соапсток. Свойства регенерата сохраняются и соответствуют техническим условиям. Оптимальное значение соапстока составило 0,5 масс.ч.

5. Разработана рецептура модифицированного шинного регенерата с применением шинного регенерата и отхода масложировой промышленности – диатомита. По результатам исследования можно констатировать повышение технологических показателей регенерата и образцов.

6. Разработаны рецептуры резиновых смесей на основе полученного регенерата (образец 3) с заменой технического углерода на ОДСВ или ОГСА и проведены испытания резин на соответствие техническим условиям. Проведенные исследования показывают, что прочность при разрыве и сопротивление раздиру снижаются при замене технического углерода на ОДСВ и особенно при замене на ОГСА, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины.

7. Разработаны рецептуры резиновых смесей на основе регенерата с соапстоком или ВЖКС. Из результатов испытаний полученных вулканизатов видно, что прочность при растяжении у вулканизатов с ШРС (образец 1) на 2% выше, а с ШРВЖКС (образец 2) на 1,57% выше, относительное удлинение образца 1 на 3,48% выше, а у образца 2 на 4,52% выше по сравнению с эталоном. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в рецептуре шинного регенерата лучше использовать соапсток, а не ЖКС, поскольку это является актуальной задачей с экономической точки зрения. При этом выделения жирных кислот из соапстока не требуется, что затрачивается достаточно мало энергии.

8. Разработаны рецептуры резиновых смесей на основе полученного регенерата (образец 3) с заменой стеариновой кислоты на ОДСВ или ОГСА и испытание резиновых смесей на соответствие техническим условиям.

9. Проведен расчет экономической эффективности полученной резиновой смеси для подрельсовой прокладки.

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей, так как при использовании отходов масложировой промышленности показатели свойств резин практически не изменяются, соответствует нормам контроля.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Задачи, поставленные для достижения цели исследования, выполнены полностью.

В заключение следует отметить, что предложенные реагенты по эффективности действия не уступают применяемым образцам. Отличаются относительно невысокой себестоимостью, так как получаются на основе отходов масложировой промышленности. Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии по получению шинного регенерата в производственных условиях ТОО «ЭКО-Шина», подтвердившие ее эффективность в приложении. На основе результатов, представленных в диссертационной работе, опубликовано 18 научных работ [1,2,11, 12,102,110,111,115-122,152,169,171].

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Калматаева Г.Н., Сагитова Г.Ф., Трусов В.И., Сакибаева С.А. Вторичные продукты масложирового производства // Eurasian Education, Science and Innovation Journal, Proceedings of the X international scientific practical conference “Digital industrial engineering and green energy” X ISPC DIEGE 2022, Conference within the framework of the international winter school digital industrial engineering and green energy of M.Auezov south Kazakhstan university. – Aachen, Kazakhstan, 2022. – Т. 9. – С. 102–104.
- 2 Калматаева Г.Н., Сагитов, Г.Ф., Трусов В.И., Сакибаева С.А. Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел // Актуальные проблемы морской энергетики: материалы XI международной научно-технической конференции. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГМТУ, 2022. – С. 52–59.
- 3 Акимова Т.А., Кузьмин А.П., Хаскин В.В. Экология. Природа-Человек-Техника: учебник для вузов. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. – 343 с.
- 4 Qi Y., Indraratna B., Ngo T., Arachchige S.M.K., Hettiyahandi, S. Sustainable solutions for railway using recycled rubber // Transportation Geotechnics. – 2024. – Т. 46. – Article 101256. – С. 1–15.
- 5 Гусева Е.А., Колосова С.Ф. Анализ производства и потребления разных типов растительного масла в Республике Казахстан // Сборник материалов конференции «Единство образования, науки и инноваций». – Усть-Каменогорск, 2011. URL: <https://articlekz.com/article/11532>.
- 6 Усманов Б.С., Юнусов О.К., Отакулова Х.Ш. Изучение влияния способа гидратации на цветность подсолнечного масла // Universum: технические науки: электронный научный журнал. – 2020. – № 11(80). – С. 91–93. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10873>.
- 7 Sytnik N., Kunitsia E., Kalyna V., Petukhova O., Ostapov K., Ishchuk V. Technology Development of fatty acids obtaining from soapstock using saponification // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2021. – № 5/6(113). – С. 16–23.
- 8 Cruz M., Almeida M.F., Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C. Adding value to soapstocks from the vegetable oil refining: Alternative processes // Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III – Selected papers from the 5th International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities. – 2019. – С. 313–318.
- 9 Laoretani D.S., Fischer C.D., Iribarren O.A. Selection among alternative processes for the disposal of soapstock // Food and Bioproducts Processing. – 2017. – Т. 101. – С. 177–183.
- 10 Kalyna V., Stankevych S., Myronenko L. Improvement of the technology of fatty acids obtaining from oil and fat production waste // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Т. 2, № 6(116). – С. 6–12.
- 11 Калматаева Г.Н., Сагитова Г.Ф., Трусов В.И., Сакибаева С.А. Получение жирных кислот из соапстока и использование их в рецептуре

регенерата // Труды Санкт-Петербургского государственного морского технического университета. – 2022. – № 3(3). – С. 48–60.

12 Kalmatayeva G.N., Sagitova G.F., Trusov V.I., Sakibayeva S.A., Asylbekova D.D., Abdibayeva, M.M. The effect of regenerate on the properties of rubber compounds and their vulcanizates // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan series chemistry and technology. – 2023. – Т. 3, № 456. – С. 96–104.

13 Пат. 2660262 Российская Федерация, МПК C05D 3/00. Гранулированное удобрение из золы лузги подсолнечника и способ его получения / Середкин А.Ю., Брусенко И.И.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ТЕХНОСЕРВИС». – № 2018103830; заявл. 31.01.2018; опубл. 05.07.2018, Бюл. № 19. – 13 с.

14 Шаврак Е.И. Разработка ресурсосберегающей технологии выделения жирных кислот из отходов щелочной рафинации растительных масел: дис. ... канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2004. – 139 с.

15 Протопопов А.В., Курис Ю.Е. Исследование получения натриевых мыл из растительных масел и их соапстоков по безотходной технологии // Ползуновский вестник. – 2019. – № 2. – С. 100–105.

16 Malins K. Production of renewable hydrocarbons from vegetable oil refining by-product/waste soapstock over selective sulfur-free high metal loading SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalyst via hydrotreatment // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Т. 283, № 10. – С. 125306.

17 Sokolova L.O., Sukha I.V., Panfilova O.A., Ovcharov V.I., Tyshchenko V.O. Evaluation of the possibility of using regenerating oil and fat industry waste in elastomeric compound // Вопросы химии и химической технологии. – 2023. – № 1. – С. 89–99.

18 Адиллов О.К., Джиянбаев С.В., Каршибаев Ш.Э. Вторичные продукты масложирового производства // Молодой ученый. – 2015. – № 2(82). – С. 118–121. URL: <https://moluch.ru/archive/82/14824>.

19 Nakason Ch., Chewchanwuttiwong S., Nathak Ch., Petsiri S., Kaesaman A. Sustainable multi-functional additives: Zinc soaps from vegetable oil and fatty acids in natural rubber compounds // Industrial Crops and Products. – 2024. – Т. 217. – С. 118827.

20 Пардаев Г.Э., Абдурахимов С.А. Влияние природы щелочного реагента на эмульсионную рафинацию хлопкового масла // Universum: Химия и биология: электронный научный журнал. – 2017. – №10 (40). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5149>. (Дата обращения: 11.09.2024).

21 Al-Maari M.A., Hizaddin H.F., Salleh M.Z.M., Hayyan A. COSMO-RS-based assessment of thermodynamic tools in predicting the polar and non-polar solvents efficiency in vegetable oil extraction // Journal of Molecular Modeling. – 2024. – Т. 30, № 3. – С. 73.

22 Ma Y., Shi C., Du J., Zhu Z., Zhang X., Wang Q., Liu N. The key role of unsaturated olefin content on polysulfides prepared via inverse vulcanization of waste

plant oils for mercury removal from wastewater // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2024. – Т. 31, № 13. – С. 19753–19763.

23 Agrawal S.L., Kumawat P., Salvi R., Jhala J., Bhatt J., Ameta S.C. Use of vegetable oils as an alternate to naphthenic oil for extension of emulsion styrene butadiene rubber // *Journal of Elastomers and Plastics*. – 2024. – Т. 56, № 1. – С. 15–30.

24 Aljarmouzi A., Dong R. Effect of combined waste oils on the chemical, thermal, microscopic, and rheological properties of devulcanized waste tire rubber // *Materials Chemistry and Physics*. – 2024. – Т. 313, № 1. – С. 128754.

25 Брейн Р.О. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Пер. с англ. 2-го изд. Широкова, В.Д., Бабейкиной, Д.А., Селивановой, Н.С., Магды, Н.В. – Сб.: Профессия, 2007. – 752 с.

26 Agrawal S.L., Adhikary A., Bhatt J., Ameta S.C. To explore extension of emulsion styrene butadiene rubber with modified vegetable oils // *Polymer Bulletin*. – 2024. – Т. 81, № 3. – С. 2365–2384.

27 Попова Л.В. Модификация резин продуктами на основе отходов производства подсолнечного масла: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Воронеж, 2010. – 224 с.

28 Абдразахова А.К. Исследование модификации резин продуктами на основе отходов производства растительных масел: маг. дисс. ... магистр техн. наук: 7M07170. – Шымкент, 2021. – 60 с.

29 Сеник Н.А. Составы и технология получения гранулированного пеностекло-кристаллического материала на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2013. – 188 с.

30 Al-Hartomy O.A., Al-Ghamdi A.A., Al-Said F.A., Dishovsky N., Mihaylov M., Ivanov M. Investigation on the influence of various kinds of soaps on the mechanical properties of silica filled composites based on natural rubber // *Polymers and Polymer Composites*. – 2018. – Т. 26, № 4. – С. 325–334.

31 Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 2. – С. 18–21.

32 Никифоров Е.А. Диатомовый комбинат – производитель теплоизоляционных материалов // *Огнеупоры и строительная керамика*. – 2000. – № 8. – С. 42–43.

33 Почерников В.И., Рафальсон А.Б., Лисицын А.Н. К вопросу использования отработанных жиросодержащих адсорбентов и фильтровальных порошков в производстве твёрдого мыла // *Вестник ВНИИЖ*. – 2005. – № 2. – С. 9–13.

34 Меламуд Н.Л. Порошкообразные фильтрующие материалы // *Масложировая промышленность*. – 2006. – № 4. – С. 38–41.

35 Камышан Е.М. Утилизация отработанной отбеливающей земли и кизельгура // *Масложировая промышленность*. – 2006. – № 3. – С. 56–57.

36 Полетаева М.А., Сусоева Н.М. Утилизация отбелной глины при производстве растительных масел // *Ползуновский вестник*. – 2014. – № 3. – С. 249–251.

- 37 Saratale R.G., Cho S.K., Saratale G.D., Kadam A.A., Ghodake G.S., Kumar M., Bharagava R.N., Kumar G., Kim D.S., Mulla S.I., Shin H.S. A comprehensive overview and recent advances on polyhydroxyalkanoates (PHA) production using various organic waste streams // *Bioresource Technology*. – 2021. – Т. 325, 124685. – С. 1–15.
- 38 Kaesaman A., Boontawee H., Chewchanwuttiwong S., Nakason C. Influence of benzyl esters of vegetable oils on curing, mechanical and dynamic properties of silica filled natural rubber and styrene-butadiene rubber compounds // *Express Polymer Letters*. – 2022. – Т. 16, № 5. – С. 540–556.
- 39 Кадыров А.А., Кадыров Н.А., Ходжаев М.Т. Технология получения модифицированного гидроизоляционного материала // *Universum: технические науки: электронный научный журнал*. – 2020. – № 11(80). – С. 57–59.
- 40 Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сеницин С.А. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
- 41 Неудачина Л.К., Петрова, Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе: учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 76 с.
- 42 Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – Москва, 2008. – 383 с.
- 43 Прокопец В.С. Адгезионная присадка БАП-ДС-3 для дорожных битумов // *Строительные материалы*. – 2005. – № 10. – С. 15–18.
- 44 Харламов С.Е. Эластомерные композиционные материалы с новыми кремнезем содержащими наполнителями: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Москва, 2003. – 141 с.
- 45 Смычагин Е.О., Мустафаев С.К. Новый способ утилизации отработанных отбелных глин на масложировых предприятиях // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 2019. – № 5-6(371-372). – С. 74–79.
- 46 Hashim F.S., Almaamori M.H., Hamood F.J. Effect of silica on the mechanical properties of rubber reclaim composite // *International Journal of ChemTech Research*. – 2016. – Т. 9, № 4. – С. 325–333.
- 47 Ren, T., Wan C., Song P., Xinyan Y., Wang S. Efficient degradation of vulcanized natural rubber into liquid rubber by catalytic oxidation // *Polymer Degradation and Stability*. – 2024. – Т. 225. – С. 110822.
- 48 Magaletti F., Galbusera M., Gentile D., Giese U., Barbera V., Galimberti M. Carbon Black Functionalized with Serinol Pyrrole to Replace Silica in Elastomeric Composites // *Polymers*. – 2024. – Т. 16, № 9. – С. 1214.
- 49 Bockstal L., Berchem T., Schmetz Q., Richel A. Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Т. 236. – С. 117574.
- 50 Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // *Каучук и резина*. – 2009. – № 5. – С. 18–21.

51 Бабич О.Д., Савельева Е.А. Исследование влияния технологических добавок на пласто-эластические, вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов // Молодой ученый. – 2015. – № 24.1(104.1). – С. 3–5.

52 Цыганова М.Е. Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Казань: КНИТУ, 2012. – 146 с.

53 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты. – М.: Техинформ, 2012. – 744 с.

54 Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Общая химическая технология органических веществ. – М.: 1966. – С. 68–119.

55 Галимова Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков: учебное пособие к курсу лекций. – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. – 80 с.

56 Пат. 2037503 RU. Активатор-диспергатор резиновых композиций / Огневский Л.А., Суходольская Л.Д., Андреева Р.М., Кухтицкий О.Л., Музлов В.М.; патентообладатель: Акционерное общество «Волгодонский химический завод». – № 5034026/05; заявл. 19.02.1992; опубл. 19.06.1995. – 11 с.

57 Надиров К.С., Молдабаева Г.Ж., Байботаева С.Е. Использование реагента для деэмульсации нефти на основе жирных кислот хлопкового мыла // Нефть и газ. – 2018. – № 2. – С. 108–116.

58 Надиров К.С., Надирова Ж.К., Жантасов М.К., Амантаева Д.Б., Оразбеков О.С. Исследование кинетики процесса омыления жирных кислот в составе госсиполовой смолы // Вестник КазНТУ. – 2014. – № 4. – С. 223–230.

59 Yu M., Zhang C., Li X., Liu C., Li Y. Pyrolysis of vegetable oil soapstock in fluidized bed: Characteristics of thermal decomposition and analysis of pyrolysis products // Science of the Total Environment. – 2022. – Т. 838. – С. 155412.

60 Deng C., Qin C., Li Z., Cheng Y., Wu C. Diatomite-incorporated hierarchical scaffolds for osteochondral regeneration // Bioactive Materials. – 2024. – Т. 38. – С. 305–320.

61 Haq M., Khan M.A., Ali S., Kamyab H., Irshad K. Enhancing clayey soil performance with lime and waste rubber tyre powder: Mechanical, microstructural, and statistical analysis // Environmental Research. – 2024. – Т. 256. – С. 119217.

62 Утилизация жировых отходов: способы переработки и повторное использование. URL: <https://rcycle.net/othody/vidy/utilizatsiya-zhirovyyh-sposoby-pererabotki-i-povtornoie-ispolzovanie> (Дата обращения: 21.05.2023)

63 Gómez J, Gil MLA, Rosa-Fox N. De, et al. Diatomite releases silica during spirit filtration [J]. Food Chemistry: 2014, 159: 381-387.

64 Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr, 2010. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Asian Journal of Materials Science, 2: 121-136.

65 Долгов И.П., Киселев Н.Н., Куприяшкина Л.И., Нурлыбаев Р.Е., Селяев В.П. Разработка вакуумных панелей на основе микрокремнезема из

наноструктурированного порошка частиц диатомита [Электронный ресурс] // Огаревонлайн. – 2018. – № 9. URL: <http://journal.mrsu.ru/arts/razrabotka-vakuumnyxpanelej-na-osnove-mikrokremnezema-iz-nanostrukturirovannogo-poroshka-chastic-diatomita> (дата обращения 08.04.2019).

66 Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R. J. Hazardous Mater. – 2010. – Т. 173, № 1–3. – С. 614–621.

67 Шайхиев И.Г., Суянгулова Ю.А. Исследование диатомита для очистки маслосодержащих вод // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 14. – С. 90–92.

68 Губанов А.В., Почерников, В.И. Особенности подготовки маслосодержащих отходов на переработку [Электронный ресурс] // Аналитическое агентство «Agriculture». URL: <http://www.agriagency.com.ua>.

69 Губанов А.В., Почерников В.И. Технологические аспекты процесса переработки жиросодержащих отходов и побочных продуктов масложировой промышленности [Электронный ресурс]. URL: [www.vnifats.ru](http://www.vnifats.ru).

70 Акаева Т.К., Петрова С.Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Технология получения растительных масел: учеб. пособие. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – Ч. 1. – 124 с.

71 Камышан Е.М., Тырси́на А.В., Паронян В.Х., Тырсин Ю.А. Адсорбционная очистка растительных масел // Масложировая промышленность. – 2004. – № 2. – С. 44–45.

72 Ливийская С.А. Использование отбелных глин – отходов рафинации растительных масел в рационах кормления птиц [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ipark.ru>.

73 Лисицын А.Н. Побочные продукты и отходы масложирового производства – кормовой резерв животноводства [Электронный ресурс]. URL: [www.OilWorld.ru](http://www.OilWorld.ru).

74 Мачигин В.С., Григорьева В.Н., Лисицын А.Н. Использование отходов масложировой промышленности в кормовых целях // Масложировая промышленность. – 2005. – № 2. – С. 27–29.

75 Моющая паста «Полиса» [Электронный ресурс]. Институт металлополимерных систем им. В.А. Белого. URL: <http://mpri.narod.ru/departments>.

76 Отбеливающие земли: производство и применение // Масложировая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 58–60.

77 Переработка отходов деятельности предприятий масложировой отрасли. Технологическое предложение. URL: [www.cttufo.kubsu.ru](http://www.cttufo.kubsu.ru).

78 Почерников В.И., Рафальсон А.Б., Лисицын А.Н. Использование отработанных адсорбентов в производстве твёрдого мыла // 3-я международная конференция «Масложировая индустрия в условиях единого экономического пространства». – СПб.: ВНИИЖ, 2003. – С. 139–140.

79 Почерников В.И., Рафальсон А.Б., Лисицын А.Н. К вопросу использования отработанных жиросодержащих адсорбентов и фильтровальных

порошков в производстве твёрдого мыла // Вестник ВНИИЖ. – 2005. – № 2. – С. 9–13.

80 Junkong P., Morimoto R., Miyaji K., Tohsan A., Sakaki Y., Ikeda Y. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes // RSC Adv. – 2020. – Т. 10, № 8. – С. 4772–4785.

81 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.) Большой справочник резинщика. Резины и резинотехнические изделия. — М.: Техинформ, 2012. — Т. 2. — 648 с.

82 Базаров Г.Р. Рациональное использование отработанных жирных глини при получении буровых растворов // Universum: Технические науки: электронный научный журнал. — 2019. — №11(68). — URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8133> (дата обращения: 10.01.2024).

83 Кудрина Г.В., Калмыков В.В., Шутилин Ю.Ф. Влияние солей металлов жирных кислот на физико-химические свойства резин и параметры вулканизационной сетки // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12, №4. — С. 369-374.

84 Попова Л.В., Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Корыстин С.И. Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в рецептурах резиновых смесей // Каучук и резина. — 2008. — №4. — С. 45-46.

85 Абдразахова А.К., Сакибаева С.А., Мамытова Г.Ж. Использование отходов масложирового производства в технологии эластомеров. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45625037> (дата обращения: 12.01.2024).

86 Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. С.В. Котовой, В.А. Глаголева, Л.Р. Люсовой под ред. В.А. Шершнева. — СПб.: НОТ, 2010. — 620 с.

87 Gülşen Akın Evingür, Önder Pekcan. Application and Characterization of Rubber Materials eBook (PDF) ISBN 978-1-80355-608-6 Turkey, - 2023. -35 p.

88 Каблов В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учебное пособие. — Ч. 2 / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева. — Волгоград: ВолгГТУ, 2017. — 211 с. — URL: <http://lib.volpi.ru> (дата обращения: 15.01.2024).

89 Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: учебник для студентов химико-технологических специальностей и факультетов вузов. — М.: МГОУ, 2001. — 472 с.

90 Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Технология резиновых изделий: учебное пособие / сост. Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. — 236 с.

91 Шашок Ж.С., Касперович А.В., Усс Е.П. Основы рецептуростроения эластомерных композиций: учебно-методическое пособие. — Минск: БГТУ, 2013. — 98 с.

92 Сакибаева С.А., Сырманова К.К., Негим Э.С. Технология эластомеров. Учебник. — Шымкент: Алем, 2013. — 252 с.

93 Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий: учебное пособие / под общ. ред. Ю.Ф. Шутилина. — Воронеж: ВГТА, 2007. — 972 с.

94 Рахматуллина А.П., Заварихина Л.А., Мохнаткина О.Г., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Влияние формы активатора вулканизации на основе  $Zn^{2+}$  и ненасыщенных жирных кислот на показатели резин // Девятая научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырьё. Материалы. Технология»: тезисы докладов. — М.: Наука, 2002. — С. 229-230.

95 Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е. Эластомеры: учебное пособие. — СПб.: ВШТЭСПБГУТД, 2016. — 126 с. ISBN 978-5-91646-085-8.

96 Николукин М.М., Кондрашков А.С., Соколов М.В. и др. Способ девулканизации резиновой крошки на валковом оборудовании // Молодой ученый. — 2011. — №12 (35). — Т. 1. — С. 34-36. — URL: <https://moluch.ru/archive/35/4021> (дата обращения: 15.01.2024).

97 Пат. 2130952 РФ, МПК C08J11/10, C08L17/00. Способ получения шинного регенерата / Гавриленко Г.Я., Зубков В.М., Штейнберг Ю.М. — № 2130952; заявл. 19.02.1997; опубл. 27.05.1999.

98 Каблов В.Ф., Новопольцева О.М. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учебное пособие. — Ч. 2. — Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017. — 1 файл: 3,5 МБ. — URL: <http://lib.volpi.ru> (дата обращения: 16.01.2024).

99 Duque-Villaverde A., Armada D., Dagnac T., Llompart M. Recycled tire rubber materials in the spotlight. Determination of hazardous and lethal substances // Science of the Total Environment. — 2024. — Т. 929. — С. 172674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172674. ISSN 0048-9697.

100 Ларин А.Н. Общая технология отрасли: учебное пособие. — Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. — 76 с.

101 Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2017. — Т.60, вып.10. — С.53-57.

102 Калматаева Г.Н., Сагитова Г.Ф., Трусов В.И., Сакибаева С.А. Использование отходов масложирового производства в технологии резино-технических изделий // Сборник материалов XIV Международных научных Надировских чтений. — Атырау: Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева, 2022. — С.310-315.

103 Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука // Вестник МИТХТ. — 2010. — Т.6, №5. — С.143-145.

104 Shadrinov N.V., Antoev K.P. Electrically Conductive Rubber with Positive Temperature Coefficient of Resistance from Tire Regenerate // Inorganic Materials: Applied Research. — 2021. — 12(5). — P.1288-1293.

105 Осошник И.А., Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф. Технология пневматических шин: учеб. пособие. — Воронеж: ВГТА, 2004. — 508 с.

106 Дьяконова Л.М. Применение добавок с улучшенными технологическими и экологическими свойствами // Тезисы докладов научно-практической конференции «Шины, РТИ, каучук состояние и прогноз развития: Рынок и производство». – М.: Наука, 2008. – С.28.

107 Дьяконова Л.М. Применение технологических активных добавок в эластомерах // Каучук и резина. – 2007. – №3. – С.14-17.

108 Wang F., Gao N., Quan C., Lai X. Product distribution from oil sludge and waste tires under high pressure pyrolysis // Fuel. – 2022. – Т.311. – P.122511.

109 Azunna S.U., Aziz F.N.A.A., Rashid R.S.M., Bakar N.B.A. Review on the characteristic properties of crumb rubber concrete // Cleaner Materials. – 2024. – Vol.12. – P.100237.

110 Серикбаева Д.Д., Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий // Материалы 25-ой международной конференции. – Шымкент: М. Ауэзов ат. ОҚУ, 2021. – С.93-94.

111 Калматаева Г.Н., Сагитова Г.Ф., Трусков В.И., Сакибаева С.А. Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в рецептурах регенерата // Неделя науки СПбГМТУ-2022: сборник докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+». – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГМТУ, 2022. – Т.1., №1-1. – С.1-7.

112 Yu S., Yang Q., Li Z., Yao E., Zhang Y. Mechanism analysis of gas products from catalytic pyrolysis of tire rubber based on reaction thermodynamics and kinetics // Fuel Processing Technology. – 2022. – Vol.227. – P.107134.

113 Wiśniewska P., Wójcik N.A., Kosmela P., Formela K., Saeb M.R. Recycled rubber wastes-based polymer composites with flame retardancy and electrical conductivity: Rational design, modeling and optimization // Composites Science and Technology. – 2024. – Vol.251. – P.110563.

114 Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Вишневецкий К.В. Технологические активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор) // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т.2, №3. – С.6-23.

115 Пат. на полезную модель РК, МПК С11В13/00. Способ выделения жирных кислот из отходов масложировой промышленности / Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н., Сакибаева С.А. Рег. №6932, заявка №2021/1186.2, дата подачи 31.12.21, Бюл. №10. – 3 с.

116 Sagitova G.F., Kalmatayeva G.N., Sakibayeva S.A., Assylbekova D.D., Sadyrbayeva A.S., Shukhanova Zh.K. Modification of tyre rubber crumb with wastes of plant oil production // Advances in Polymer Technology. – 2023. – Article ID 6889286. – P.1-8.

117 Пат. на полезную модель РК, МПК С08J11/10 С08L17/00. Способ получения шинного регенерата / Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н., Сакибаева С.А., Алипбекова Г.Ш., Киященко Н.В. Рег. №7063, заявка №2022/0117.2, дата подачи 14.02.2022, Бюл. №17. – 3 с.

118 Пат. на полезную модель РК, МПК С08J11/10 С08L17/00. Способ получения шинного регенерата / Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н., Сакибаева

С.А., Рубанов В.И., Халык Б. Рег. №8043, заявка №2023/0032.2 от 16.01.2023, Бюл. №18. – 4 с.

119 Пат. на полезную модель РК, МПК C08J11/10 C08L17/00. Способ получения модифицированного шинного регенерата / Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н., Сакибаева С.А., Алипбекова Г.Ш., Халык Б. Рег. №7158, заявка №2022/0148.2, дата подачи 23.02.2022, Бюл. №22. – 3 с.

120 Пат. на полезную модель РК, МПК C08L9/06. Резиновая смесь / Сагитова Г.Ф., Калматаева Г.Н., Сакибаева С.А., Рубанов В.И. Рег. №8199, заявка №2023/0045.2 от 19.01.2023, Бюл. №25. – 3 с.

121 Калматаева Г. Н., Сагитова Г. Ф., Трусов, В. И. Анализ современного состояния проблемы использования сопутствующих продуктов масложировой промышленности в резинотехнической отрасли // Международная научно-практическая конференция и «Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», посвященная 90-летию со дня рождения академика НАН РК Е.М. Шайхутдинова. — Алматы, 10–12 мая 2023 г. — С. 144–145.

122 Калматаева Г. Н., Сагитова Г. Ф., Трусов В. И., Сакибаева С. А., Такибаева Г. А. Влияние отходов масложировой промышленности на свойства эластомерных композиций // Доклады НАН РК. Серия химии. — Алматы, 2023. — Т. 2, № 346. — С. 139–152.

123 ГОСТ 6484-96. Кислота стеариновая техническая (стеарин). Технические условия. — Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Издательство стандартов, 1997. — 16 с.

124 ТУ 9145-012-00333693-99. Кислоты жирные масла подсолнечного. — М.: Издательство стандартов, 1999. — 5 с.

125 Пояркова Т. Н., Кудрина Г. В., Андросова О. Г., Зайцев А. А., Прокофьев Ю. И. Воздействие факторов различной природы на поверхностно-активные свойства мыла и его компонентов // Известия РГПУ. — 2013. — С. 83–92.

126 Горелова О. М., Вельможина К. А. Исследования по переработке мыла, образующегося в производстве растительных масел // Всероссийская научно-практическая конференция «Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства». — Нижнекамск, 2016. — С. 234–235.

127 Сенник Н. А. Составы и технология получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11. — Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2013. — 188 с.

128 Гриненко Е. В., Рябухин Д. С., Васильев А. В. Инструментальные методы анализа органических соединений. Инфракрасная спектроскопия: методические указания, контрольные вопросы и задачи для бакалавров направлений 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02

«Энергоресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии». — СПб.: СПбГЛТУ, 2014. — 60 с.

129 Регенерат шинный. Технические условия. СТ ТОО 070540009816-04-2011: утв. президентом ТОО «ЭКО-Шина», 2011. — 11 с.

130 ГОСТ 34078-2017. Прокладки рельсовых скреплений железнодорожного пути. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2017. — 30 с.

131 Cataldo F. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds // International Journal of Molecular Sciences. — 2023. — Vol. 24, Issue 3. — P. 2623.

132 ГОСТ 415-75. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластозластических свойств на пластометре. — М.: Издательство стандартов, 2002. — 6 с.

133 ГОСТ Р 54552-2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. — М.: Стандартинформ, 2013. — 26 с.

134 Трещалов В. И., Донцов А. А., Игнатенко М. А., Захаренко Н. В., Вараксин М. Е., Кузнечикова В. В., Суздальницкая Ж. С., Шмыров И. К. ГОСТ 12535-84 (СТ СЭВ 3813-82). Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулкаметре. — М.: Издательство стандартов, 1984. — 16 с.

135 ГОСТ 263-75 (СТ СЭВ 1198-78). Резина. Метод определения твердости по Шору А. — М.: Издательство стандартов, 1989. — 7 с.

136 ГОСТ 262-93 (ИСО 34-79). Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы). — Минск: Издательство стандартов, 2002. — 11 с.

137 Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. (ред.). Каучук и резина. Наука и технология: монография. Пер. с англ. / Под ред. Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич. — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. — 768 с.

138 Рахматуллина А. П. Жирные кислоты на основе растительного сырья, синтез и применение в резинах // II Всероссийская конференция. Химия и технология растительных веществ. — Казань, 2002. — С. 182–183.

139 Акаева Т. К., Петрова С. Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч. 1. Технология получения растительных масел: учебное пособие / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново, 2007. — 124 с.

140 Авилова И. А. Возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения качества и подтверждения подлинности состава масел растительного происхождения // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. — 2016. — С. 71–74.

141 Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. — М., 2012. — 55 с.

142 Рахматулина, А. П., Яруллин, Р. С., Давыдова, Г. И., Старцева, Г. П., Чуркина, В. Я., Матковский, П. Е. Влияние композиций высших жирных кислот на межфазные характеристики и физико-механические свойства резин // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 7, вып. 4. — С. 680–684.

143 Кнерельман Е. И., Яруллин Р. С., Давыдова Г. И., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Матковский П. Е. Сравнительные особенности инфракрасных спектров карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел) // Вестник Казанского технологического университета. — 2008. — № 6. — С. 68–79.

144 Воронхин В. Д., Худoley М. А., Дубков К. А., Иванов Д. П., Семиколонов С. В. Применение метода кетонизации для получения функционализированных регенератов резиновой смеси // Химия в интересах устойчивого развития. — 2017. — № 4. — С. 369–374.

145 Долинская Р. М., Свидерская Т. Д., Прокопчук Н. Р., Марусова С. Н., Русецкий Д. В. Отходы резиновых производств — перспективный материал для создания новых изделий // Труды БГТУ. Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. — 2013. — С. 45–47.

146 Nambithodi V., Varghese S., Varghese N. Effect of Whole Tire Reclaim on Physico-Mechanical and Thermal Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber/Butadiene Rubber Composite // Polymer (Korea). — 2021. — 45(5). — P. 688–696.

147 Абдразахова, А. К., Сакибаева С. А., Суйгенбаева А. Ж., Мамытова Г. Ж., Жунисбекова Д. А. Исследование влияния смесевой композиции жирных кислот соапстока на физико-механические свойства вулканизатов // Научно-практическая конференция «Химия и технология растительных веществ». — 2021. — № 4(80). — С. 20–24.

148 Кудрина Г. В. Применение в резинах солей жирных кислот на основе отхода производства растительных масел // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 7 (приложение). — С. 20–21.

149 Пат. 2326902 С1 Российская Федерация, МПК С08L 9/06, С08L 9/00, С08К 13/02, С08К 3/04. Резиновая смесь для изготовления подрельсовых и нащпальных прокладок-амортизаторов рельсовых креплений / Питеев Н. И., Пелевин В. С., Бычков С. П., Никитина С. В. Заявка: 2006129739/04, 16.08.2006. Опубликовано: 20.06.2008, Бюл. № 17. — 7 с.

150 Пат. 2333921 Российская Федерация, МПК С08L 9/00, 9/02, 9/06, С08К 13/06, С08J 11/18, 3/22. Полимерная композиция / Битюков В. К., Тихомиров С. Г., Тарасевич Т. В., Осошник И. А., Карманова О. В., Попова Л. В.; заявитель и патентообладатель ООО «СОВТЕХ». Заявка: 2007104762/04; заявл. 07.02.2007; опубл. 20.09.2008, Бюл. № 26.

151 Прохорова П. Т., Фролова Н. М. Побочные продукты и отходы производства как источник фитостеролов // Масложировая промышленность. — 1981. — № 12. — С. 15–16.

152 Калматаева Г. Н., Сагитова Г. Ф., Сакибаева С. А., Асылбекова Д. Д., Шуханова Ж. К. Использование сопутствующих продуктов масложировой

промышленности в производстве шинного регенерата // Известия НАН РК. Серия «Химии и технологии». — Алматы, 2022. — № 4. — С. 46–57.

153 Убаськина Ю. А., Петренко, Е. В. Производство отбеливающих земель из диатомита: технологическая операция «Кальцинирование». Часть 1. Свойства диатомита при кальцинировании. [Электронный ресурс]. — URL: [file:///C:/Users/2024/Downloads/proizvodstvo-otbelivayuschih-zemel-iz-diatomita-tehnologicheskaya-operatsiya-kaltsinirovanie-chast-1-svoystva-diatomita-pri-kaltsinirovanii%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/2024/Downloads/proizvodstvo-otbelivayuschih-zemel-iz-diatomita-tehnologicheskaya-operatsiya-kaltsinirovanie-chast-1-svoystva-diatomita-pri-kaltsinirovanii%20(1).pdf). (Дата обращения: 10.09.2024).

154 Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study // Applied Surface Science. — 2004. — Vol. 227, № 1–4. — P. 30–39.

155 Четверикова А. Г., Маряхина В. С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2015. — № 1(176). — С. 250–255.

156 Xu J.-Y., Mei-Shen M., Wang X.-Q., Chen C.-H., Xin Z.-X. The effect of reclaim softener on properties of reclaimed rubber // International Review of Mechanical Engineering. — 2014. — Vol. 8, № 5. — P. 977–982.

157 Shi J., Jiang K., Ren D., Lv X., Zhang L. Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods // Journal of Applied Polymer Science. — 2013. — Vol. 129, № 3. — P. 999–1007.

158 Мохнаткин А. М., Зотов А. Л., Дорожкин В. П., Мохнаткина Е. Г. Исследование влияния соотношения технического углерода и диоксида кремния в протекторе легковых шин на его технологические, вулканизационные и эксплуатационные свойства // Международный научный форум «Бутлеровское наследие — 2015». — 2015. — Т. 40, № 12. — С. 74–80.

159 Мохнаткина Е. Г. Резиновые смеси с кремнеземными наполнителями для протектора экологически безопасных легковых шин: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. — Казань, 2004. — 108 с.

160 Восстановление углеродом. [Электронный ресурс]. — URL: <https://acetyl.ru/f/r751.php>. (Дата обращения: 04.11.2023).

161 Аверин И.А., Аношкин Ю.В., Гафнер В.А., Печерская Р.М. Исследование структур на основе карбида кремния методом ИК – спектроскопии // Труды международного симпозиума «Надежность и качество». - Пензенский государственный университет. Пенза, 2012. – С.1-3.

162 Скок В.И. Особенности процесса (механизма) формирования дисперсной структуры систем «эластомер – кремнекислотный наполнитель (силика)», влияние реологических и физико-химических факторов на процесс. Часть 1. Макрореологический механизм смешения каучуков с техуглеродом // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2022. - № 2. - С. 34–43.

163 Скок В.И. Особенности процесса (механизма) формирования дисперсной структуры систем «эластомер – кремнекислотный наполнитель (силика)», влияние реологических и физико-химических факторов на процесс.

Часть 2. Особенности процесса смешения каучуков с осажденной кремнекислотой // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2022. - № 3-4. - С. 54–66.

164 Накансии К. Инфракрасные спектры и органических соединений: Практическое руководство / пер. с англ. Н.Б. Куплетской, Л.М. Эпштейн; под ред. А.А. Мальцева. - М.: Мир, 1965. - 216 с.

165 Исследование эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Вестник МИТХТ. - 2008. - Т. 3, № 5. - С. 19–24.

166 Billotte C., Romana L., Flory A., Kaliaguine S., Ruiz E. Recycled from waste tires carbon black/high-density polyethylene composite: Multi-scale mechanical properties and polymer aging // Polymer Composites. - 2024. - Revised: 12. - P. 1–14.

167 Chanda J., Mishra N., Dolui T., Ghosh P., Mukhopadhyay R. Fatigue crack growth behavior and morphological analysis of natural rubber compounds with varying particle size and structure of carbon black // Polymer Engineering and Science. - 2022. - Т. 62, № 3. - С. 743–757.

168 Пугачева И.Н. Научно-технологические принципы применения многофункциональных добавок из вторичных полимерных материалов в производстве эмульсионных каучуков: дис. ... док. тех. наук: 05.17. Воронеж, 2015. 399 с.

169 Калматаева Г.Н., Сагитова Г.Ф. Использование отработанной отбелной глины в производстве РТИ // IV международная научно-техническая конференция на тему «Инновационные технологии и актуальные проблемы пищевой, химической и нефтегазовой промышленности». Бухарский инженерно-технологический институт. -Бухара, 2024. - С. 246–247.

170 Фатнева А.Ю. Активаторы вулканизации каучуков со сниженным содержанием оксида цинка: дис. ... кан. тех. наук: 05.17.06. Воронеж, 2020. 127 с.

171 Kalmatayeva G.N., Sagitova G.F., Sakibayeva S.A., Asylbekova D.D., Shukhanova Zh.K. Physico-mechanical properties of vulcanizates containing waste from the fat and oil industry // Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки. - 2024. - № 2(14). - С.527-535.

172 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: Химия, 1973. - 396 с.

173 Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. - М.: Мир, 1967. - 280 с.

174 Milani G., Leroy E., Milani F., Deterre R. Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics // Polymer Testing. - 2013. - Vol.32, Edition 6. - P. 1052–1063.

175 ГОСТ ISO 2393-2016. Смеси резиновые для испытаний. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и процедуры. - М.: Стандартинформ, 2017. - 20 с.

176 Технологический регламент №10 «Ц»-2003. Производства резинотехнических изделий: утв. президентом ОАО «ИнтерКомШина» М.Д. Лим. - 2003.

177 Dick J.S. How to Improve Rubber Compounds. 1800 Experimental Ideas for Problem Solving. 2nd Edition. - Munich: Hanser Publishers, - 2013. - 407 p.

178 Hewitt N. Compoundig Precipitated Silica In Elastomers. New York: William Andrew Inc., 2007. - 560 с.

179 Gent A.N. Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components. 3rd Edition. – Munich: Hanser Publications, 2013. - 447 p.

180 Mark J.E., Erman B., Roland M. (Eds.). The Science and Technology of Rubber. 4th Edition. – Amsterdam • Boston • Heidelberg • London new york • Oxford • Paris • San diego san francisco • Singapore • Sydney • Tokyo: Academic Press, 2013. - 801 p.

181 Т-критерий Стьюдента (t-тест) простым языком. URL: <https://lit-review.ru/biostatistika/t-kriterijj-styudenta-za-12-minut/> (дата обращения: 04.03.2024).

182 Использование критерия Фишера для проверки значимости регрессионной модели. URL: <https://www.chem-astu.ru/science/reference/fischer.html> (дата обращения: 10.04.2024).

183 Быстрее ветра: в Казахстане появятся новые железные пути и автодороги. URL: <https://lsm.kz/v-kazahstane-royavyatsya-novye-zheleznyye-dorogi-i-otremontiruyut-avtodorogi> (дата обращения: 15.05.2024).

184 Козлова Е.П., Патрушин Н.В., Бабченко Т.Н. Бухгалтерский учет в промышленности. - М.: Финансы и статистика, 1993. - 432 с.

185 Бочкарева И.И., Левина Г.Г. Бухгалтерский финансовый учет: учеб. - М.: Магистр, 2008. - 413 с.

186 Пикуза В.А. Экономические расчеты и бизнес моделирование. - СПб.: Питер, 2012. - 156 с.

187 Новый экономический словарь / Под ред. А.Н. Азрилияна. - М.: Институт новой экономики, 2006. - 1088 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Патент на полезную модель №6932

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

**№ 6932**

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**



(21) 2021/1186.2



(22) 31.12.2021



(45) 11.03.2022

(54) Май өнеркәсібінің қалдықтарынан май қышқылдарын бөлу тәсілі  
Способ выделения жирных кислот из отходов масложировой промышленности  
A method for isolating fatty acids from fat-and-oil industry waste

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казакстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-Commercial Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сагитова Гузалия Фаритовна (KZ)	Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)
Калматаева Галия Нысановна (KZ)	Kalmatayeva Galiya Nysanovna (KZ)
Сакибаева Сауле Абдразақовна (KZ)	Sakibayeva Saule Abdrakovna (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

А. Естаев  
А. Естаев  
A. Yestayev

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директорының м.а.  
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Патент на полезную модель №7063

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ 7063

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

 (21) 2022/0117.2

(22) 14.02.2022

(45) 29.04.2022

(54) Шина регенератын алу тәсілі  
Способ получения шинного регенерата  
Method of obtaining tire regenerate

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-Commercial Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сагитова Гузалия Фаритовна (KZ) Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)  
Калматаева Галия Нысановна (KZ) Kalmatayeva Galiya Nysanovna (KZ)  
Сакибаева Сауле Абдразақовна (KZ) Sakibayeva Saule Abdrzakovna (KZ)  
Алипбекова Гүлзайнаш Шадыровна (KZ) Alipbekova Gulzainash Shadyrovna (KZ)  
Киященко Наталья Васильевна (KZ) Kiyachshenko Natalya Vasilievna (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

А. Естаев  
А. Естаев  
A. Yestayev

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директорының м.а.  
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

# ПРИЛОЖЕНИЕ В

## Патент на полезную модель №7158

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ **7158**

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**

 (21) 2022/0148.2

(22) 23.02.2022

(45) 03.06.2022

(54) Модификацияланған шина регенератын алу тәсілі  
Способ получения модифицированного шинного регенерата  
Method of obtaining modified tire regenerate

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казакстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-Commercial Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сагитова Гузалия Фаритовна (KZ) Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)  
Калматаева Галия Нысановна (KZ) Kalmatayeva Galiya Nysanovna (KZ)  
Сакибаева Сауле Абдразаковна (KZ) Sakibayeva Saule Abdrakovna (KZ)  
Алипбекова Гульзайнаш Шадыровна (KZ) Alipbekova Gulzainash Shadyrovna (KZ)  
Халық Бакытжан Әбілдаулы (KZ) Khalyk Bakytzhan Abildauly (KZ)

 ЭЦК қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
Е. Оспанов  
Y. Ospanov

«Үлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of RSE «National institute of intellectual property»

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Патент на полезную модель №8043

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ **8043**

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**

 (21) 2023/0032.2

(22) 16.01.2023

(45) 05.05.2023

(54) Шина регенератын алу тәсілі  
Способ получения шинного регенерата  
Method of obtaining tire regenerate

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-profit Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сагитова Гузалия Фаритовна (KZ) Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)  
Калматаева Галия Нысановна (KZ) Kalmatayeva Galiya Nysanovna (KZ)  
Сакибаева Сауле Абдразақовна (KZ) Sakibayeva Saule Abdrazakovna (KZ)  
Рубанов Владимир Игорьевич (KZ) Rubanov Vladimir Igorievich (KZ)  
Халық Бакытжан Әбілдаұлы (KZ) Khalyk Bakytzhan Abildauly (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Н. Әбілқайыров  
Н. Абулкаиров  
N. Abulkairov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директорының м.а.  
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## Патент на полезную модель №8199

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

**№ 8199**

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**



(21) 2023/0045.2

(22) 19.01.2023

(45) 23.06.2023

(54) Резина коспасы  
Резиновая смесь  
Rubber compound

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казакстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-profit Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сағитова Гузалия Фаритовна (KZ)	Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)
Калматаева Галия Нысановна (KZ)	Kalmatayeva Galiya Nysanovna (KZ)
Сакибаева Сауле Абдразақовна (KZ)	Sakibayeva Saule Abdrazakovna (KZ)
Рубанов Владимир Игорьевич (KZ)	Rubanov Vladimir Igorievich (KZ)



ЭЦК қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
Е. Оспанов  
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of RSE «National institute of intellectual property»

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Акт изготовления промышленных партий

СОГЛАСОВАНО  
Проректор по НР и И  
ЮКУМ М. Ауэзова  
Исполнитель: Ибрагимов У.С.  
«02» 06 2022г.

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ТОО «ЭКО-Шина»  
Айгенжеев Б.Н.  
«02» 06 2022г.

#### АКТ

#### изготовления промышленных партий шинного регенерата и резиновых смесей для напальных подрельсовых прокладок на производстве ТОО «ЭКО-Шина»

Настоящим актом подтверждаются, что на предприятии ТОО «ЭКО-Шина» в период с 04.01.22-02.06.22г., 15.11.22-10.02.23г., 28.08.23-23.10.23г были изготовлены промышленные партии шинного регенерата и резиновых смесей с применением отходов масложировой промышленности (соапсток, выделенные жирные кислоты из соапстока, диатомит, отбельная глина) в количестве:

№	Наименование продукции	Объем производства
1	Шинный регенерат	600 кг
2	Резиновая смесь для изготовления напальных подрельсовых прокладок	600кг

Подготовка и дозирование компонентов, нормы расхода основных видов сырья, рецептура, нормы технологического режима получения резиновых смесей выполнены в соответствии с технологическими регламентами «Производство регенерата» №2-2010 и «Изготовления резиновых смесей для напальных подрельсовых прокладок» № 10 «Ц»-2023 производства резино-технических изделий и техническим условиям на готовые изделия, утвержденными ТОО «Экошина».

Проведенные испытания показали, что в технологии смешения и вальцевания резиновых смесей нарушений и отклонений не наблюдалось. Резиновые смеси характеризовались равномерным распределением ингредиентов в каучуке, что обеспечивало однородность резиновой смеси по свойствам. Резиновые смеси обладали стабильностью технологических свойств при хранении. Показатели резиновых смесей по пластозластическим свойствам соответствовали нормам контроля. Полученные образцы резин по физико-механическим характеристикам также соответствовали нормам контроля.

Наименование и условное обозначение изделия:

-шинный регенерат

-подрельсовая прокладка

Размер изготовленной серии: по 100 шт.

Условия и место выпуска: Цех №2, ТОО «ЭКО Шина»

#### Вывод:

Рекомендуется применение шинного регенерата и резиновых смесей при изготовлении шин и РТИ

От разработчика  
Руководитель Б. Сагитова  
Исполнитель Ф.Калматаева

От производителя  
Технолог ТОО «ЭКО-Шина»  
В. Рубанов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### Акт опытно-промышленных испытаний №277

Ф.7.07-15



АКТ

**о проведении опытно-промышленных испытаний шинного регенерата  
в ТОО «ЭКО-Шина»**

*№277 от 10.02.2023*

г.Шымкент

Мы, нижеподписавшиеся, представители ТОО «ЭКО-Шина», инженер-технолог Рубанов В.Е., мастер участка Мирхалилов М. с одной стороны и докторант кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Калматаева Г.Н., к.т.н., профессор кафедры «ТННХП» Сагитова Г.Ф., представители Южно-Казахстанского университета имени М.Ауэзова с другой стороны, настоящим актом подтверждаем, что по результатам диссертационной работы «Разработка технологии получения резинотехнических изделий с использованием техногенных отходов» были проведены опытно-промышленные испытания в период с 15.11.22-10.02.23 года с целью выявления оптимальных технологических параметров процесса получения шинного регенерата с заменой традиционно используемых стеариновой кислоты на soapstock и выделенные жирные кислоты из soapstock (ВЖКС). Количество soapstock варьировалась: от 0,1 до 0,5 масс. частей, для ВЖКС: 6 масс.частей.

1-я стадия - получение регенерата. Опытные образцы резиновых смесей получали путем постепенного исключения из стандартной рецептуры стеариновой кислоты и введения soapstock и ВЖКС (образцы 1-5). Разработанные рецептуры шинных регенератов приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1. Вариант №1. Рецепт разработанных шинных регенератов (на навеску 1000 кг резиновой крошки)

Наименование ингредиентов	Навеска, г						
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
Крошка резиновая	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Мазут	200		200	200	200	-	-
Канифоль сосновая	5,0	-	5,0	5,0	5,0	-	-
Активатор E-215	1,5	-	1,5	1,5	1,5	-	-
Кислота стеариновая	5,0	60	4,0	2,0	0,00	-	-
Soapstock	-	-	1,0	3,0	5,0	60	-
ВЖКС	-	-	-	-	-	-	60
<b>ИТОГО</b>	<b>1212,5</b>	<b>1060</b>	<b>1212,5</b>	<b>1212,5</b>	<b>1212,5</b>	<b>1060</b>	<b>1060</b>
Вода, л	200	200	200	200	200	200	200

Таблица 2. Вариант 2. Рецепт разработанных шинных регенератов

Наименование ингредиентов	Массовые части на 100 масс.частей каучука						
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
Крошка резиновая	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100	100
Мазут	20,0		20,0	20,0	20,0	-	-
Канифоль сосновая	0,50	-	0,50	0,50	0,50	-	-
Активатор E-215	0,15	-	0,15	0,15	0,15	-	-
Кислота стеариновая	0,50	6	0,40	0,20	0,00	-	-
Soapstock	-	-	0,10	0,30	0,50	6	-
ВЖКС	-	-	-	-	-	-	6
<b>ИТОГО</b>	<b>121,2</b>	<b>106,0</b>	<b>121,2</b>	<b>121,2</b>	<b>121,2</b>	<b>106,0</b>	<b>106,0</b>

Таблица 6. Свойства шинного регенерата

Показатели	Эталон						
	1	2	1	2	3	4	5
Массовая доля летучих веществ при 110 <sup>0</sup> С, %, не более	0,2	0,21	0,1	0,19	0,18	0,17	0,16
Пластичность, у.е.	0,1	0,1	0,12	0,12	0,13	0,12	0,11

В таблице 7 приведены результаты испытаний шинного регенерата.

Таблица 7. Результаты испытаний (сводная таблица)

Наименование показателей	Норма по СТ ТОО 0705400098 16-04-2011	Номер образцов						
		Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание кислоты стеариновой, м.ч.		0,5	6	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0
Содержание соапстока, м.ч.		0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	6	0,0
Содержание ЖКВС, м.ч		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 <sup>0</sup> С), усл. ед.С), усл. ед.	25 - 50	34	34	34	32	33	34	32
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	7,1 (72,3)	7,1 (72,3)	7,1 (72,1)	7,1 (72,1)	7,1 (72,3)	7,1 (72,1)	7,1 (72,1)
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 250	257	254,2	260	253	257	260	253
Твердость по ШоруА, усл. един., не менее		55	55	54	56	54	54	56

### Заключение

По результатам испытаний установлена возможность частичной замены стеариновой кислоты на соапсток или полной замены на ВЖКС. Свойства регенерата сохраняются и соответствует техническим условиям. Оптимальное значение соапстока составило 0,5 масс.ч.

Представители Южно-Казахстанского университета имени М.Ауэзова  
Кандидат технических наук,  
профессор Сагитова Г.Ф.  
Докторант Калматаева Г.Н.

Представители ТОО «ЭКО-Шина»  
Технолог Рубанов В.И.  
Мастер участка Мирхалилов М.

## ПРИЛОЖЕНИЕ И

### Акт опытно-промышленных испытаний №011

Ф.7.07-15



#### АКТ

#### о проведении опытно-промышленных испытаний резиновых смесей для напильных подрельсовых прокладок в ТОО «ЭКО-Шина»

*№ 011 от 23.10.23*

г.Шымкент

Мы, нижеподписавшиеся, представители ТОО «ЭКО-Шина», инженер-технолог Рубанов В.Е., мастер участка Мирхалилов М. с одной стороны и докторант кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Калматаева Г.Н., к.т.н., профессор кафедры «ТНиНХП» Сагитова Г.Ф., представители Южно-Казахстанского университета имени М.Ауэзова с другой стороны, настоящим актом подтверждаем, что по в период с августа по октябрь 2023 года были проведены опытно-промышленные испытания по результатам диссертационной работы «Разработка технологии получения резинотехнических изделий с использованием техногенных отходов» разработанной рецептуры резиновой смеси для подрельсовых прокладок с заменой технического углерода (или стеариновой кислоты) на диатомит (или отбельную глину). Для образцов 1-3 количество диатомита варьировалось от 5,0 до 10,0 масс. частей, для образцов 4-9 количество диатомита (или отбельной глины) варьировалось от 0,3 до 0,9 масс. частей. Рецептуры резиновых смесей приведены в таблицах 1,2. При изготовлении и обработке резиновой смеси никаких трудностей не было, т.е. смесь с применением отходов масложировой промышленности (диатомит, отбельная глина) очень технологична, также по результаты испытаний образцов (таблица 3-5) соответствуют нормам контроля. При изучении пласто-эластических и физико-механических свойств резин установлено положительное влияние диатомита (или отбельной глины) на свойства резиновых смесей.

Таблица 1. Вариант №1. Рецептуры стандартных и разработанных резиновых смесей для подрельсовой прокладки

Наименование ингредиентов	Масс.частей на 100 масс.частей каучука										
	Стандартные смеси		Образцы								
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Регенерат	90,00	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Регенерат опыт 3	-	-	90,00	90,00	90,00	100	100	100	100	100	100
Каучук СКИ-3	10,00	-	10,00	10,00	10,00	-	-	-	-	-	-
Сера техническая	3,00	2,3	3,00	3,00	3,00	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Сульфенамид Ц	-	1,0	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Каптакс	1,50	-	1,50	1,50	1,50	-	-	-	-	-	-
Белила цинковые	3,00	2,7	3,00	3,00	3,00	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Микровоск	2,50	-	2,50	2,50	2,50	-	-	-		-	-
Ацетонанил	1,0	-	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
Тех. углерод	10,00	-	5,00	3,00	0,00	-		-		-	
Стеариновая кислота	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диатомит	-	-	5,00	7,00	10,00	0,3	0,6	0,9			
Отбеленная глина									0,3	0,6	0,9
ИТОГО	121,00	0,3	121,0	121,0	121,0	103,6	106,6	109,6	103,6	106,6	109,6

Таблица 2. Вариант №2. Рецептуры стандартных и разработанных резиновых смесей для подрельсовой прокладки

Наименование ингредиентов	Навеска, г										
	Эталон 1	Эталон 2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Регенерат	446,28	562,28	446,28	446,28	446,28	562,28	562,85	562,85	562,85	562,85	562,85
Каучук	49,59	-	49,59	49,59	49,59	-	-	-	-	-	-
Сера техническая	14,88	12,95	14,88	14,88	14,88	12,95	12,95	12,95	12,95	12,95	12,95
Сульфенамид Ц	-	5,63	-	-	-	5,63	5,63	5,63	5,63	5,63	5,63
Каптакс	7,44	-	7,44	7,44	7,44	-	-	-	-	-	-
Белила цинковые	14,88	15,20	14,88	14,88	14,88	15,20	15,20	15,20	15,20	15,20	15,20
Микровоск	12,40	-	12,40	12,40	12,40	-	-	-	-	-	-
Ацетонанил	4,96	-	4,96	4,96	4,96	-	-	-	-	-	-
Тех. углерод	49,59	-	14,88	0,00	24,79	-	-	-	-	-	-
Стеариновая кислота	-	3,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диатомит	0,00	-	34,71	49,59	0,00	3	3,38	4	-	-	-
Отбеленная глина	0,00	-	0,00	0,00	24,79	-	-	-	3	3,38	4
ИТОГО	600,00	600,00	600,00	600,0	600,0	599,6	600,0	600,62	599,6	600,0	600,62

Таблица 3 - Результаты испытаний образцов (образцы: 1,2,3)

Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 56291-2014	Номер образца			
		Эталон 1	1	2	3
Содержание техуглерода, м.ч.		10	5	3	0
Содержание диатомита, м.ч.		0	5	7	10
Вязкость по Муни МВ 1+4 (100 °С), усл. ед.		44	45	47	49
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 10,0 (102)	11,0 (112,3)	10,9 (110,8)	10,8 (109,7)	10,6 (107,6)

Продолжение таблицы 3

Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 300	357	353	357	357
Сопrotивление раздиру, кН/м (кгс/см) не менее	не менее 40,0 (41)	64,9 (66,2)	64,4 (65,7)	60,1 (61,3)	59,2 (60,3)
Твердость по ШоруА, усл. един., не менее	75	79	79	78	77
Относительное удлинение при разрыве после комплексного климатического старения, %	не менее 210	270	260	260	260
Изменение относительного удлинения при разрыве после комплексного климатического старения по показателям от фактических значений, определенных до климатического старения, %	± 30%	-24%	-26%	-27%	-27%

Таблица 4 - Результаты испытаний образцов (образцы: 4,5,6)

Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон 2	4	5	6
1	2	3	4	5	6
Содержание стеариновой кислоты, масс.ч		0,6	0	0	0
Содержание диатомита, масс.ч		0	0,3	0,6	0,9
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,43	8,04	7,88
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	297	283	280
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	9	14	13
Твердость по ШоруА, усл. един.	58 - 73	63	64	69	71
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		6,53	6,62	6,29	6,23
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,5%	-21,8%	-20,9%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, %		227	233	223	220

Продолжение таблицы 4

Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,5%	-21,2%	-21,4%
---	-----------	--------	--------	--------	--------

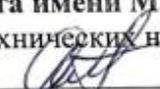
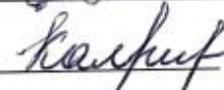
Таблица 5 - Результаты испытаний образцов (образцы: 7,8,9)

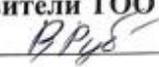
Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон 2	7	8	9
Условная прочность, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,04	7,88	8,39
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	283	280	300
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	14	13	10
Твердость по ШоруА, усл. един.	58 - 73	63	69	71	64
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )		6,53	6,29	6,23	6,61
Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,8%	-20,9%	-21,2%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %		227	223	220	237
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,2%	-21,4%	-21,0%

Резиновая смесь для наспальных подрельсовых прокладок готовится на основе полученного регенерата (акт о проведении опытно-промышленного испытания шинного регенерата на базе ТОО «ЭКО-Шина», №277 от 10.02.23). Показатели резиновой смеси значительно выше, чем у контрольной резиновой смеси из чистого регенерата за счет добавления 10 м.ч. каучука и 10 м.ч. техуглерода. Исследуется возможность замены техуглерода на диатомит (или отбеленной глине). Проведенные исследования показывают, что прочность при разрыве и сопротивление раздиру снижаются при замене техуглерода на диатомит и особенно при замене на отбеленную глину, но показатели остаются в пределах допустимых для данной резины. Основную роль в усилении регенерата играет каучук, влияние техуглерода менее заметно, поэтому его можно заменить на менее активные, но более дешевые и экологически чистые наполнители.

## Заключение

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей, так как при использовании диатомита (или отбелной глины) показатели свойств резин практически не изменяются, соответствуют нормам контроля. Оптимальные физико-механические показатели резин (образцы: 1-3) наблюдались при дозировке 5,0 масс.ч. диатомита, также для образцов 4-6 при дозировке 0,3 масс.ч. диатомита, для образцов 7-9 при дозировке 0,9 масс.ч. отбелной глины.

Представители Южно-Казахстанского  
университета имени М.Ауэзова  
Кандидат технических наук,  
профессор  Сагитова Г.Ф.  
Докторант  Калматаева Г.Н.

Представители ТОО «ЭКО-Шина»  
Технолог  Рубанов В.  
Мастер участка  Миржалилов М.

## ПРИЛОЖЕНИЕ К

### Акт внедрения НИР в учебный процесс

Ф.7.07-14

Согласовано:  
Проректор по НИР и И.  
ЮКУ *М.А. Аманжол*

Утверждено:  
В.и.о. проректора по учебно-методической работе  
*С.С. Садырбеков*

внесения НИР Б-21-03-01 «Разработка технологий получения полифункциональных гелеобразующих ионнообменных полимерных материалов, высокотехнологичных резиновых смесей и композитов для резиновой промышленности» в учебный процесс

АКТ № 90 от 26.10.2024

Настоящий акт составлен по результатам диссертационной работы по теме «Разработка технологии получения резинотехнических изделий с использованием техногенных отходов», выполненной на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств» в 2024 году.

Проведен анализ отходов масложировой промышленности с целью выявления оптимальных технологических параметров процесса получения шинного регенерата с заменой традиционно используемых стеариновой кислоты на соевую и выделенных жирных кислот из соапстока (ВЖКС). Количество соапстока варьировалось от 0,1 до 0,5 масс. частей, для ВЖКС: 6 масс. частей. Резиновая смесь для ваннальных подрезовых прокладок готовилась на основе полученного регенерата, выполняемые к.т.н., проф. Сагитовой Г.Ф., докторантом Калматаева Г.Н.

Результаты НИР опубликованы:

1. Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова и др. Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в производстве шинного регенерата // Известия НАН РК. Серия химия и технологии, №4, 2023 г., с.46-57
2. Sagitova G.F., Kalmataeva G.N., Sakibayeva S.A., Aseybekova D.D., Sadyrbayeva A.S., Shukhanova Zh.K. Modification of tyre rubber crumb with wastes of plant oil production/ Advances in Polymer Technology Volume 2023, Article ID 6889286, 8 pages <https://doi.org/10.1155/2023/6889286>, p.1-8

Результаты НИР внедрены в учебный процесс:

- в лекционные занятия по дисциплине «Научные основы создания резины со специальными свойствами», Тема 3. Наполнители и пластификаторы эластомерных композиций, №7. Научные аспекты влияния наполнителя на свойства специальных резин. Исследования в области поиска новых наполнителей специальных резин
- в лабораторные занятия по дисциплине «Научные основы создания резины со специальными свойствами», №14. Исследование влияния жирных кислот соапстока на физико-механические свойства вулканизатов

Научный руководитель темы  
*М.А. Аманжол*  
Чуевсенбаев О.К.

Научный руководитель  
*Г.Ф. Сагитова*  
Сагитова Г.Ф.

Директор ДАВ  
*С.С. Садырбеков*  
Науковова А.С.

Директор ДАВ  
*С.С. Садырбеков*  
Исгарбек У.Б.