

УДК 662.758.2+678.7

*О.Б. Шевченко, С.М. Зибайло, К.М. Сухий, В.О. Головенко, Д.В. Попытайленко*

## ОЦІНЮВАННЯ СТІЙКОСТІ ГУМОВИХ УЩІЛЬНЮВАЧІВ ДВИГУНІВ ДО ДІЇ СУМІШЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна

В роботі охарактеризовано сорбційно-дифузійні властивості гум при контакті з паливами, що містять метилові естери жирних кислот з нехарчової сировини. Висунута гіпотеза щодо залежності маслостійкості гум від їх параметра розчинності бутадієн-нітрильного каучуку. Властивості стандартних оливестійких гум на основі бутадієн-нітрильних каучуків марок СКН-18 та СКН-40 порівнювали з гумами на основі каучуків марки СКН-18 і хлоропренового каучуку марки Байпрен 110, до яких був доданий пластифікований полівінілхлорид в кількості 30% в кожний. Встановлено, що найсильнішого руйнівного впливу на всі піддослідні зразки гуми, крім гум на основі каучуку марки СКН-40, завдає контакт із паливною композицією, яка складається із 70% дизельного палива та 30% метилових естерів жирних кислот, виготовлених з технічної соняшникової олії. Визначено, що гума на основі каучуку СКН-40, який характеризується максимальним параметром розчинності, є найбільш стійкою по відношенню до паливних композицій, що містять метилові естери жирних кислот різного походження. На підставі аналізу експериментальних даних надані рекомендації щодо використання гуми на основі каучуку СКН-40 для виготовлення ущільнювачів автомобільних двигунів в умовах світової тенденції щодо збільшення частки альтернативних компонентів у дизельних паливах.

**Ключові слова:** гума, біодизельне паливо, набрякання, параметри розчинності, модифікуюча добавка.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-138-5-118-123

### *Вступ*

Палива на основі метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) – біодизель, можуть використовуватись у чистому вигляді, а у багатьох країнах світу додаються в різних кількостях у дизельне паливо. Суміші з МЕЖК використовуються як дизельне паливо для дорожніх транспортних засобів та позашляхової техніки, як побутове пічне паливо, судове дизельне, а також як неавіаційне газотурбінне.

Ра фізико-хімічними характеристиками естери рослинних олій та жирів схожі з нафтовими дизельними паливами, що забезпечує їх повну сумісність. Ці види палив добре змішуються і не розшаровуються навіть за наявності розчиненої води.

В порівнянні з нафтовими дизельними паливами МЕЖК мають низку переваг не тільки по екологічних показниках. Вони характеризуються високим цетановим числом (в середньо-

му 54–58 од.) і високою температурою спалаху (вище 100°C), що підвищує їх пожежебезпечність, а також володіють кращими змащувальними властивостями [1]. Конструктори двигунів прагнуть найповніше використовувати переваги палив і будь-якими технічними рішеннями компенсувати їх недоліки. Адаптація нових палив та палив з альтернативними компонентами до існуючих двигунів ускладнюється тим, що вони виконані з конструкційних матеріалів призначених для роботи на нафтових паливах, які можуть бути не стійкі в інших видах палив. В разі використання інших видів палив, двигун може пройти невелику модифікацію або альтернативні компоненти вводяться в стандартне паливо в кількості, що не змінює експлуатаційні властивості.

В процесі експлуатації двигунів паливо контактує з гумовими технічними виробами (прокладками, ущільненнями). Контакт палив з гу-

мовими і іншим неметалевими матеріалами паливних систем автомобілів може викликати їх набрякання і одночасно вимивання розчинних вуглеводнів інгредієнтів (пластифікаторів, пом'якшувачів, органічних добавок). На властивості неметалевих матеріалів можуть впливати як вуглеводні (в найбільшому ступені, ариени), так і паливні присадки і добавки типу спиртів, естерів. Технічні характеристики матеріалів можуть погіршуватися, через відшаровування від металу або спучування герметиків в паливних баках, руйнування ущільнень в паливній системі [2].

Підвищення працездатності машин і устаткування – найважливіше завдання галузевого машинобудування. Один з підходів для її вирішення – забезпечення тривалої безвідмовної роботи найменш надійних в експлуатації вузлів, що лімітують роботу всього обладнання. До таких вузлів відносяться і ущільнення, в яких широко використовуються деталі з гуми. Ці деталі працюють в жорстких умовах експлуатації, при цьому доступ до ущільнень обмежений, а термін їх служби в повинен бути не менше, ніж термін експлуатації базових елементів.

Підвищення надійності ущільнювальних вузлів – актуальне завдання, вирішення якої ускладнене відсутністю інженерної методики прогнозування, що базується на закономірностях зношування гум, труднощами правильного вибору для конкретних умов експлуатації.

Для збільшення безвідмовності ущільнень необхідно вишукати можливості підвищення працездатності ущільнень шляхом, наприклад, вдосконалення рецептур гумових сумішей. При цьому неприпустиме значне подорожчання швидкозношуваних деталей і суттєва зміна технології виробництва

Метою даної роботи є визначення впливу метилових естерів жирних кислот з нехарчових олій та жирів на гумові конструкційні матеріали. Підвищення безвідмовності гумових ущільнень шляхом коригування рецептури гум введенням додаткових інгредієнтів в промислові гумові суміші. В роботі вирішувалися наступні завдання: виявлення сорбційно-дифузійних властивостей гум при контакті з паливами, що вміщують метилові естери жирних кислот; підбір рецептури гумових сумішей (типів каучуків та інгредієнтів) для гумових ущільнень, що застосовуються в двигунах, працюючих на сумішевих дизельних паливах.

Так як для гумових ущільнень важливими параметрами є проникність еластомерів за відно-

шенням до органічних середовищ і ступінь набрякання в них, були здійснені дослідження сорбційно-дифузійних властивостей каучуку і гуми.

#### *Експериментальна частина*

Оцінювання впливу сумішевих палив на неметалеві матеріали щодо збільшення об'єму зміни маси, міцності, твердості та інших властивостей матеріалів після контакту з паливом здійснювали в лабораторних умовах ДВНЗ УДХТУ на кафедрі технології палив, полімерних і поліграфічних матеріалів. Відповідно до методики (ГОСТ 9.030-74) визначали стійкість гум в ненапруженому стані до дії рідких агресивних середовищ, до яких відносяться палива, що містять додатково метилові естери жирних кислот. Для визначення зміни маси зразки дослідних гум були виготовлені з вулканізованих пластин товщиною 2,0 мм та мали площу 4,0 см<sup>2</sup>. Наважки зразків виконували на торсіонних вагах з точністю виміру 1 мг (ISO 1817-2016).

Було здійснено дослідження впливу дизельного палива з МЕЖК на оливобензостійкі гуми різного складу на основі синтетичного бутадієн-нітрильного каучуку (NBR), які знайшли широке застосування у виробництві ущільнюючих гумотехнічних виробів, що працюють в умовах контакту з нафтопродуктами [3].

Основними матеріалами ущільнюючих елементів в паливній системі автомобілів є середньотверді, морозо- та оливостійкі гуми на основі бутадієн-нітрильних канчуків. В роботі використовувалися стандартні оливостійкі гуми на основі бутадієн-нітрильних каучуків марок СКН-18 і СКН-40, властивості яких порівнювали з гумами на основі каучуків СКН-18 і хлоропренового каучуку (CR) марки Байпреп 110, модифікованих пластифікованим ПВХ (PVC-P) в кількості 30% в кожний.

Дослідні суміші готували на вальцях СМ 2100 660/660 за наступним режимом: посадка і розігрівання каучуку на вальцях (2 хв), введення розігрітої до 70<sup>0</sup>С добавки і змішування (3 хв), введення антиоксидантів (1 хв), введення наповнювачів і пластифікатора (3 хв), змішування (2 хв), введення вулканізуючої групи та змішування (2 хв), усереднення суміші (2 хв). Загальний цикл змішування 15 хв.

Введення модифікуючої добавки підвищує параметр розчинності каучуку, що може вплинути на збільшення паливооливостійкості гум. Тому склад гум обирався з каучуків марок СКН-18 з параметром розчинності 17,03 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, СКН-40 з параметром розчинності 19,07 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>,

а також дослідних гум шифру А1 на основі каучуку марки СКН-18 з додаванням пластифікованого полівінілхлориду (параметр розчинності суміші 17,78 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>) та шифру С1 на основі хлорпренового каучуку з додаванням пластифікованого полівінілхлориду (параметр розчинності суміші 17,65 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>), значення яких розраховували з використанням базових фрагментів з роботи [4]. Для досягнення мінімальних значень набрякання використовували оптимальний режим вулканізації відповідних гумових сумішей при 150°C.

Як базове паливо використовували дизельне паливо гідроочищене без присадок (ДП), як добавку – метилові естери жирних кислот нехарчових олій і жирів отриманих з курячого і риб'ячого жирів, соєвої, пальмової та соняшни-

кової олій [5], склад яких наведено у таблиці

#### Результати та обговорення

Стійкість до дії палив з альтернативними компонентами виконували протягом 24 годин при температурі 22°C. Рівноважний стан набрякання зразків визначали при досягненні постійної маси [2]. Зміна маси зразка в процентах обчислювали за формулою

$$\Delta m = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (1)$$

де  $m_1$  та  $m_3$  – маса зразка в повітрі до набрякання і після набрякання, відповідно.

За результат досліджень приймали середньоарифметичне значення показника трьох зразків, при цьому відхилення від середнього

#### Жирнокислотний склад різних видів МЕЖК

Назва кислоти	Скорочена назва	МЕЖК (з сировини)				
		Курячий жир	Риб'ячий жир	Соєва олія	Пальмова олія	Соняшникова олія
Міристинова	C14:0	–	9,1	0,06	3,03	–
Пальмітинова	C16:0	17,8	21,2	9,96	34,74	5,8
Пальмітолеїнова	C16:1	4,7	9,2	0,06	0,41	0,2
Стеаринова	C18:0	5,2	7,5	6,61	4,5	3,4
Олеїнова	C18:1	37,9	24,9	25,6	40,5	69,2
Лінолева	C18:2	33,4	3,4	51,16	16,4	19,6
Ліноленова	C18:3	0,4	1,3	6,4	0,02	0,5
Архінова	C20:0	0,4	9,2	–	–	0,5
Бегенова	C22:0	–	13,0	–	–	0,4
Інші		0,2	1,2	0,15	0,4	0,4
Насичені		23,4	60	16,63	42,27	10,1
Ненасичені		76,4	38,8	83,22	57,33	89,5

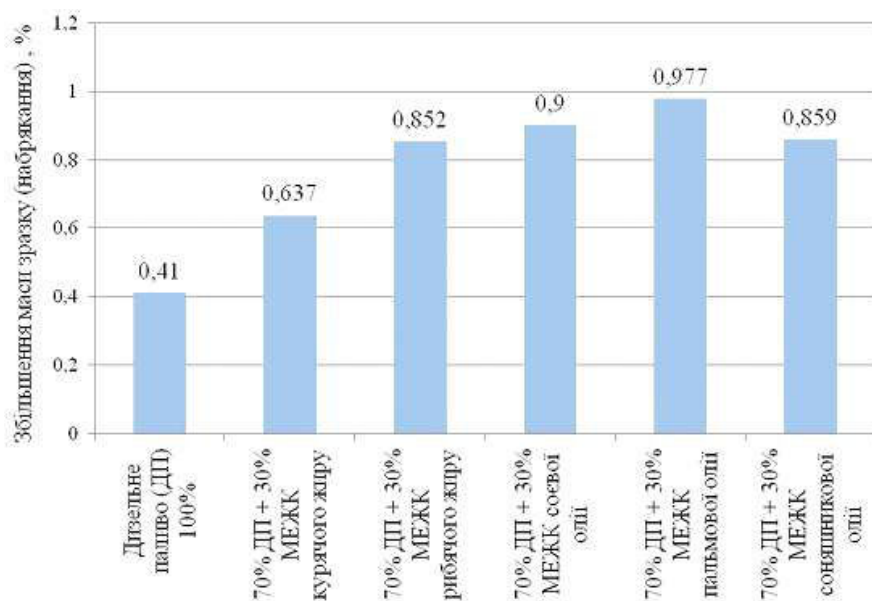


Рис. 1. Збільшення маси зразка гуми на основі каучуку марки СКН-40 в різних видах палива

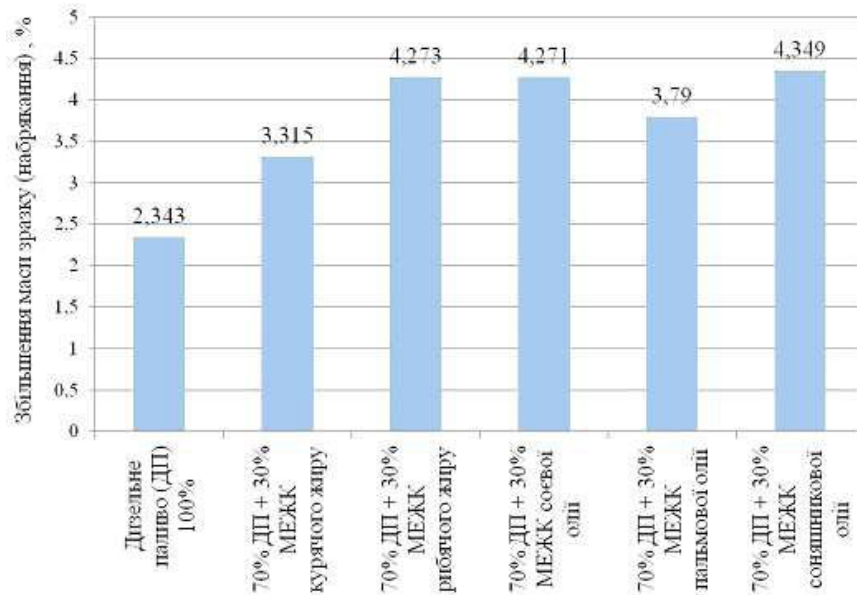


Рис. 2. Збільшення маси зразка гуми шифру С1 в різних видах палива

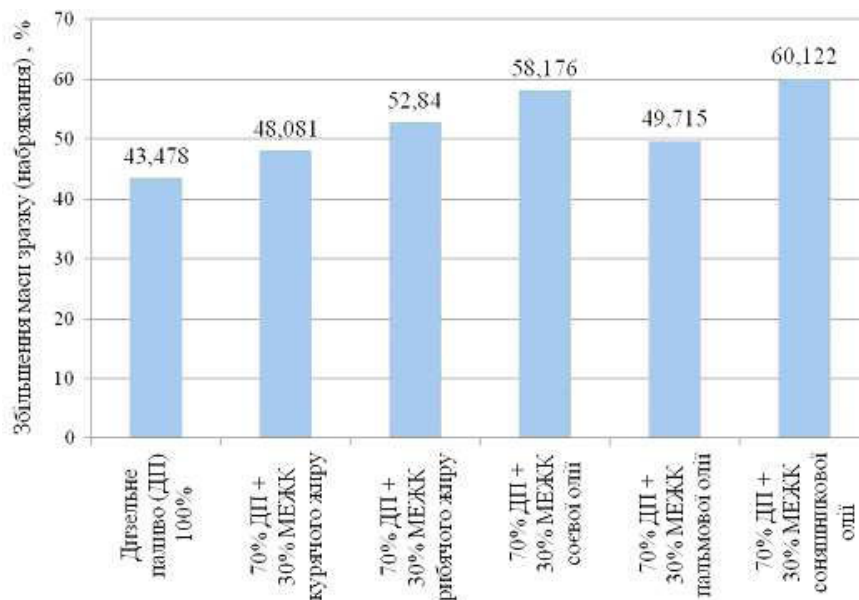


Рис. 3. Збільшення маси зразка гуми шифру А1 в різних видах палива

складало не більше 5%. Отримані дані наведені на рис. 1–4.

Набрякання гум в сумішевих дизельних паливах пов'язано з вмістом ненасичених кислот в оліях. Фізично-активні середовища викликають в основному оборотні зміни полімеру, що не супроводжуються руйнуванням хімічних зв'язків. До таких середовищ відносяться зазвичай хімічно інертні вуглеводні і деякі їх похідні, що використовуються як розчинники та паливно-мастильні матеріали. Активність фізично-агресивних середовищ за умови, що дія їх не ус-

кладнена появою водневих зв'язків і диполь-дипольними взаємодіями між середовищем і полімером, визначається значеннями параметрів розчинності полімеру і середовища. Найбільш інтенсивна взаємодія між ними спостерігається при близьких значеннях параметрів розчинності середовища і полімеру (при мінімальному значенні константи Хагінса [5]):

$$\chi = (\delta_n - \delta_p)^2, \quad (2)$$

де  $\delta_n$  та  $\delta_p$  – параметри розчинності полімеру та розчинника, відповідно.

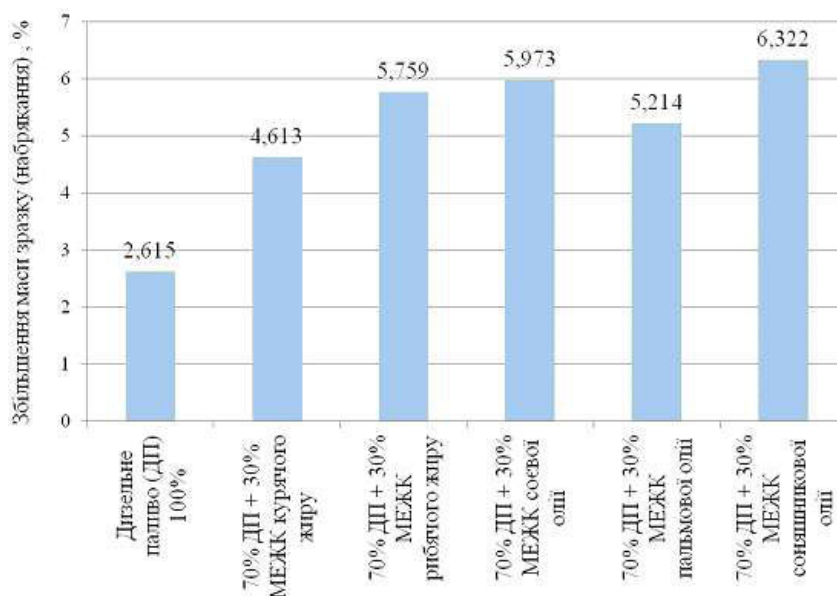


Рис. 4. Збільшення маси зразка гуми на основі каучуку марки СКН - 18 в різних видах палива

Гуми шифру А1 на основі каучуку марки СКН-18 із додаванням пластифікованого ПВХ не стійкі до дії дизельних палив, особливо з вмістом МЕЖК, тому що естери мають значення додаткового пластифікатора ПВХ та мають мінімальне значення параметру Хаггінса. Набрякання більше 20% в ненапруженому стані призводить до швидкого руйнування гум при дії навантаження, стиснення або зносу. Тому ці гуми не рекомендовані до виготовлення деталей паливної системи дизельних автомобілів. Інші гуми на основі каучуку марки СКН-18 можна віднести до 1–2 груп стійкості гум при дії на агресивних середовищах (ГОСТ 9.071-76).

#### **Висновок**

Таким чином, гуми на основі каучуку марки СКН-40 не чутливі до дії дизельного палива і біодизелю (1 група стійкості до агресивних середовищ) та рекомендуються для виготовлення ущільнювачів для автомобільних двигунів.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Ранд С.Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение: пер. с англ. 8-го изд. – под ред. Е.А. Новикова, Л.Г. Нехамкиной. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 664 с.
2. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
3. Влияние природы полимера на свойства эластомерных композиций, модифицированных в олигомерных средах / Усс Е.П., Шашок Ж.С., Касперович А.В., Кротова О.А. // Труды БГТУ. – 2018. – Сер. 2. – № 1. – С.53-60.
4. Shevchenko E.B., Danilov A.M., Kameneva V.N. Oxidation resistance of biodiesel // Russ. J. Appl. Chem. – 2017. – Vol.90. – No. 6. – P.1015-1018.
5. Оцінювання впливу будови нітроген-, фосфор-, галогеновмісних олігоестеракрилатів в анаеробних композиціях на міцність склеювання сталевих зразків / Зибайло С.М., Ебіч Ю.Р., Ємельянов Ю.В., Делова І.О. // Питання хімії та хім. технол. – 2012. – № 2. – С.75-81.

Надійшла до редакції 27.04.2021

**ESTIMATION OF RESISTANCE OF ENGINE RUBBER SEALANTS TO INFLUENCE OF MIXED DIESEL FUEL**

*O.B. Shevchenko* \*, *S.M. Zybailo*, *K.M. Sukhyi*,  
*V.O. Holovenko*, *D.V. Popytailenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,  
Ukraine

\* e-mail: [elshevchenko7@gmail.com](mailto:elshevchenko7@gmail.com)

The sorption-diffusion properties of rubbers in contact with fuels containing methyl esters of fatty acids derived from non-food raw materials have been studied. The hypothesis was advanced according to which there is a dependence of oil resistance of rubbers on their solubility parameter of butadiene-nitrile rubber. The properties of standard oil-resistant rubbers based on butadiene nitrile rubbers of SKN-18 and SKN-40 brands were compared with those of SKN-18-based rubber and Byprene 110 chloroprene-based rubber, to each of them 30% of the plasticized polyvinyl chloride was added. It was found that the contact with the fuel composition, which consists of 70% diesel fuel and 30% methyl esters of fatty acids made from technical sunflower oil, has the strongest destructive effect on all experimental samples of rubber except for rubber-based rubber of SKN-40 brand. It was determined that SKN-40-based rubber, which is characterized by the maximum solubility parameter, is the most stable in relation to fuel compositions containing methyl esters of fatty acids of various origins. Based on the analysis of experimental data, the recommendations were given for the use of SKN-40-based rubber for the manufacture of car engine seals within the global trend to increase the share of alternative components in diesel fuels.

**Keywords:** rubber; biodiesel fuel; swelling; solubility parameters; modifying additive.

**REFERENCES**

1. Rand SD. *Analiz nefteproduktov. Metody, ikh naznachenie i primenenie* [Analysis of oil products: methods, their purpose and application]. Saint Petersburg: Professiya; 2014. 664 p. (in Russian).
2. Zuev YuS, Degteva TG. *Stoikost' elastomerov v ekspluatatsionnykh usloviyakh* [Durability of elastomers under operating conditions]. Moscow: Khimiya; 1986. 264 p. (in Russian).
3. Uss EP, Shashok ZhS, Kasperovich AV, Krotova OA. Vliyanie prirody polimera na svoistva elastomernykh kompozitsiy, modifitsirovannykh v oligomernykh sredakh [Influence of the nature of the polymer on the properties of elastomeric compositions modified in oligomeric media]. *Trudy BGTU*. 2018; 2(1): 53-60. (in Russian).
4. Shevchenko EB, Danilov AM, Kameneva VN. Oxidation resistance of biodiesel. *Russ J Appl Chem*. 2017; 90: 1015-1018. doi: 10.1134/S1070427217060246.
5. Zybailo SM, Ebich YuR, Yemelianov YuV, Dielova IO. Otsiniuvannia vplyvu budovy nitrogen-, fosfor-, galogenovmisnykh oligoesterakrylativ v anaerobnykh kompozytsiakh na mitsnist' skleyuvanniya stalevykh zrazkiv [Evaluation of the influence of the structure of nitrogen-, phosphorus-, halogen-containing oligoesteracrylates in anaerobic compositions on the bonding strength of steel samples]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2012; (2): 75-81. (in Ukrainian).