

**А.Е. Корнев,
И.М. Агаянц,
*В.Г. Никольский,
*И.А. Красоткина,
Ю.А. Наумова,
И.Б. Кравченко
*ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН**

РЕЗИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

УДК 541.135:541.64

В работе рассмотрены эколого-экономические проблемы утилизации отработанных резиновых изделий и использования получаемых из них методом высокотемпературного сдвигового измельчения тонкодисперсных порошков. Представлены результаты исследования влияния эластичного наполнителя на пласто-эластические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15.

Переработка вторичных материальных ресурсов в индустрии производства изделий на основе эластомеров, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резиновых изделий, представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу. Решение данной проблемы требует постановки специальных научно-исследовательских и прикладных работ, создания специального оборудования и больших материальных затрат. Значительные трудности представляет сбор и транспортирование изношенных шин, в которых содержится большое количество отработанной резины. Изношенные автопокрышки представляют основную массу вторичного сырья для переработки, причем ежегодный объем их составляет около 2 млрд. тонн, но только 20% подвергается утилизации [1]. Это свидетельствует об отсутствии достаточно эффективных и экономичных методов переработки и об ограниченной потребности в таких материалах.

До настоящего времени различные страны в зависимости от экономических и территориальных возможностей реализуют следующие направления технологии переработки и утилизации резиновых отходов: химическое (сжигание, пиролиз), физико-химическое (регенерация) и механическое

(грубое и тонкое механическое измельчение), а также закапывание и создание искусственных рифов и дамб [1].

Поиск новых способов переработки и утилизации резиновых отходов, интенсификация исследований в этом направлении в значительной степени свидетельствует о том, что существующие методы не в полной мере отвечают требованиям по экологической безопасности и недостаточно эффективны с экономической точки зрения.

Благодаря высокой теплоте сгорания, сравнимой с углем, резиновые отходы в ряде случаев используются для производства энергии в специальных печах сгорания [2]. Однако, при этом процессе выделяются токсичные (канцерогенные) вещества – бензопирены, а также сернистый газ, сероводород, меркаптаны [3]. Очистка от них требует существенных затрат.

Резину можно рассматривать как ценное углеводородное сырье. Измельченная или молотая резина пиролизом в закрытых реакторах превращается в твердые (технический углерод, оксид цинка, минеральные компоненты: мел каолин, белая сажа), газообразные (различные по составу газы, включая кислород, азот, оксиды углерода, водород и различные углеводороды от метана до бутана) и жидкие продукты (смесь различных углеводородов, из которых путем ректификации можно выделить бензин, соляровое масло, керосин и тяжелые фракции типа масел И8А и ПН-6).

С тех пор как в 1846 г. Паркс запатентовал метод, позволяющий превращать старую резину в пластичный материал – регенерат, способный подвергаться технологической обработке и вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов [3], его стали применять в составе резиновых смесей при производстве автомобильных шин (ограничено), формовых и неформовых

резино-технических изделий; из одного регенерата изготавливают изделия неответственного назначения: резиновые настилы, бытовые дорожки, полутвердые трубки для изоляции, садовые рукава и др. [3, 5].

Основой процесса регенерации является максимальное разрушение трехмерной сетки вулканизата (девулканизация), частичное разрушение адсорбционных связей каучук – технический углерод, технический углерод – технический углерод и превращение эластичной резины в пластичный продукт, способный к повторной переработке [1]. Однако, ухудшение пласто-эластических и физико-механических свойств резиновых смесей и резин при его введении, требует использования такого соотношения регенерата и каучука, при котором учитываются экономические показатели и необходимые свойства резиновых смесей и вулканизатов.

В течение длительного времени регенерация являлась основным методом вторичной переработки изношенных шин. Однако в последние годы с развитием техники измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров все большее значение приобретает использование отходов резин, получаемых в виде дисперсных материалов без регенерации.

К основным методам измельчения резины относятся следующие.

Криогенный способ. Шины (после удаления бортовых колец) поступают в охлаждающую камеру, куда подается хладагент (жидкий азот, сухой лед), и охлаждаются до температуры $-60 \div -120^\circ\text{C}$ в течение 20-25 минут. Преимущества: меньше энергозатраты, отсутствие загрязнения окружающей среды, возможность получения резиновой крошки любой дисперсности (от 0.15 мм). Однако сложность и высокая стоимость криогенного оборудования не позволяют широко применять этот метод.

Озонная технология. Резиновые изделия подвергаются одновременному воздействию механических нагрузок и озона, что приводит к растрескиванию резины и отделению от нее армирующих элементов без механического резания или дробления. Преимущества данного метода: малые энергозатраты, экологическая чистота, малый износ технологического оборудования, сравнительно низкая стоимость оборудования, высокая эффективность при получении резиновой крошки размером до 2 см [4-6].

Эти методы позволяют получать разные по размеру и форме частицы резинового порошка. Однако специфика механического разрушения эластомерного материала такова, что при различных значениях температуры измельчение приводит к образованию частиц порошка со слишком гладкой поверхностью, что в свою очередь ограничивает вторичное использование получаемых порошков [2].

Высокоскоростное измельчение резины. При реализации этого метода измельчения на специальном оборудовании скорость деформации материала превышает скорость релаксации полимерных цепей и, следовательно, основное свойство резины – ее высокоэластичность не проявляется. Этим методом получают достаточно мелкую резиновую крошку с развитой поверхностью [4].

В настоящее время перспективной технологией переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов является метод высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) отработанных резиновых изделий и получение активного частично девулканизованного резинового порошка [2].

По этому методу измельчение осуществляют в режиме импульсного или «шокового» нагрева с последующим очень быстрым охлаждением или закалкой. В таком режиме удастся получать уникальный частично девулканизованный порошок резины с размером частиц 30-800 мкм с возможным последующим его фракционированием. Каждая частица состоит из микроблоков резины размером не более 20 мкм, окруженных слоем частично девулканизованного материала. В пределах каждой частицы входящие в нее микроблоки связаны друг с другом проходными макромолекулами или проходными тяжами из резины с частично разрушенной сеткой межмолекулярных связей [4].

В представленной работе проведено исследование влияния содержания резинового порошка, полученного методом ВСИ, на технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и резин на основе некристаллизующегося бутадиенстирольного каучука марки СКМС-30 АРКМ-15. Активный частично девулканизованный резиновый порошок был получен из отработанных крупногабаритных шин

карьерной автотехники. Удельная поверхность порошка составляла 0.3-2.5 м²/г.

В качестве объектов исследования были рассмотрены модельные резиновые смеси на основе стандартной рецептуры в которые вводили высокоактивный технический углерод П234 и тонкодисперсный эластичный наполнитель (резиновый порошок) в различных соотношениях.

В работе был использован план Хартли,

который обеспечивает при минимальном числе испытаний получение модели второго порядка:

$$y=b_0+b_1\cdot x_1+b_2\cdot x_2+b_{11}\cdot x_1^2+b_{22}\cdot x_2^2+b_{12}\cdot x_1\cdot x_2,$$

где $x_1 \in [30;50]$ – содержание технического углерода; $x_2 \in [0;30]$ – содержание эластичного наполнителя. Координаты точек этого плана приведены ниже.

Наименование ингредиентов	Соотношение ингредиентов						
	1	2	3	4	5	6	7
СКМС-30 АРКМ-15, масс.ч.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Технический углерод П234, масс.ч.	50.0	40.0	30.0	30.0	40.0	50.0	40.0
Резиновый порошок, масс.ч.	—	—	15.0	30.0	15.0	15.0	30.0

Для оценки технологических свойств резиновых смесей, т.е. определения возможности их переработки по заданной технологической схеме, были исследованы пластичность, показатель, характеризующий способность материала к формованию и другим необратимым деформациям, и вулканизационные характеристики резиновых смесей – склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания.

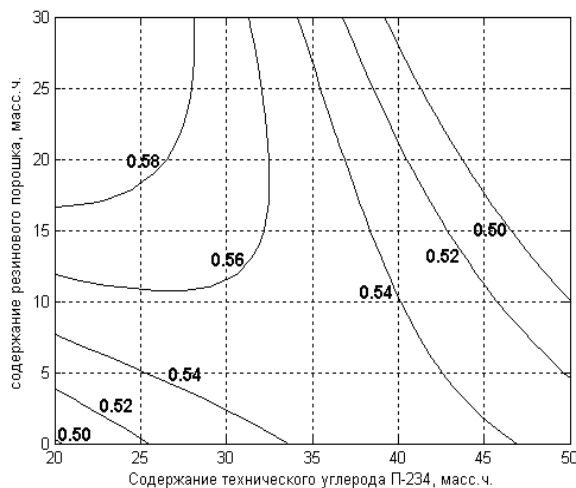


Рис. 1. Влияние соотношения технического углерода и эластичного наполнителя на пластичность резиновых смесей.

Характер изменения показателя пластичности (рис. 1) позволяет сделать следующий вывод: при постоянном содержании технического углерода в интервале концентрации П234 20 – 30 масс.ч. увеличение содержания эластичного порошка приводит к некоторому повышению пластичности эластомерной композиции, в то время как в интервале 30 – 50 масс.ч. П234

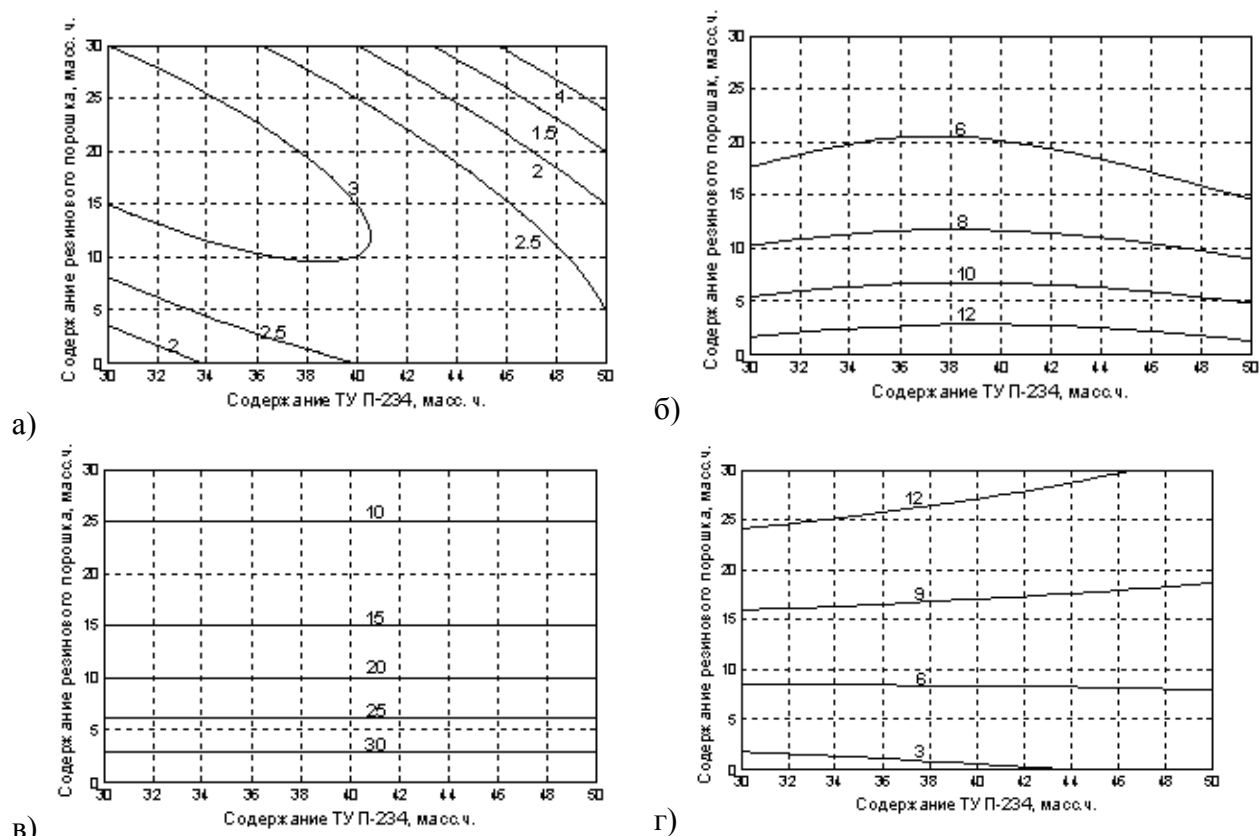
значения этого показателя находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента.

Анализ характера изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей при варьировании содержания технического углерода и резинового порошка свидетельствует о высокой химической активности эластичного наполнителя (рис.2).

Все вулканизационные характеристики: t_S , $t_{C(50)}$, $t_{C(90)}$, R_v , существенным образом меняются с увеличением содержания резинового порошка. В выбранном диапазоне изменения содержания резинового порошка в два раза сокращается продолжительность процесса, соответствующего 50% превращению; в три раза уменьшается значение величины, принимаемой за оптимум вулканизации; возрастает показатель скорости сшивания.

Все это позволяет рассматривать данный порошок в качестве агента, оказывающего существенное влияние на вулканизацию за счет наличия большого количества микрокристаллов серы на поверхности порошковых частиц частично девулканизированной резины, как это следует из данных электронной микроскопии [4, 8].

Проблема утилизации вышедших из эксплуатации изделий на основе эластомерных композиционных материалов связана не только с разработкой эффективных технологий переработки изделий. Экономическая целесообразность внедрения этих технологий будет определяться расширением сферы дальнейшего применения тонкоизмельченных порошков резины и регенерата в различных областях.



а) t_s время начала вулканизации, мин.; б) $t_{C(50)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 50%, мин.; в) $t_{C(90)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 90%, мин.; г) R_v – показатель скорости вулканизации.

Рис. 2. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на вулканизационные характеристики резиновых смесей.

Большинство работ в этом направлении в резиновой промышленности относится к применению эластичных наполнителей при изготовлении неотвержденных изделий. Измельченная резина с размером частиц больше 0.5 мм используется в подошвенных резинах, некоторых изделиях РТИ, в протекторных резинах, предназначенных для восстановительного ремонта шин и в боковинах дешевых шин.

Дробленая резина с размером частиц менее 0.3 мм может применяться в качестве эластичного наполнителя в эластомерных материалах для более ответственных изделий; по литературным данным, определяющую роль в возможности использования измельченной крошки играет ее фракционный состав: средний размер частиц и степень полидисперсности [5-7].

В настоящей работе исследование влияния тонкодисперсного эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения с размером частиц менее 0.4 мм, проводилось путем определения основных физико-механических характеристик ре-

зин на динамометре Instron-3445. Полученные результаты (рис.3) демонстрируют, что при равном содержании технического углерода увеличение содержания резинового порошка в смеси до 30 масс.ч. приводит к снижению условной прочности при растяжении и условного напряжения при удлинении 100%. При этом, чем больше содержание технического углерода, тем в меньшей степени происходит уменьшение значений данных характеристик. Следует отметить, что при содержании эластичного наполнителя в рецептуре до 5 масс.ч., значения условной прочности при растяжении и условного напряжения при заданном удлинении практически не изменяются и сохраняются на уровне требований, отвечающих эластомерным материалам на основе саженосаженных смесей. Так как резино-технические изделия различного назначения работают в широком диапазоне эксплуатационных воздействий (различные виды деформации, температура, давление, агрессивные среды и т.д.), требования к эластомерным конструкционным материалам разнообразны.

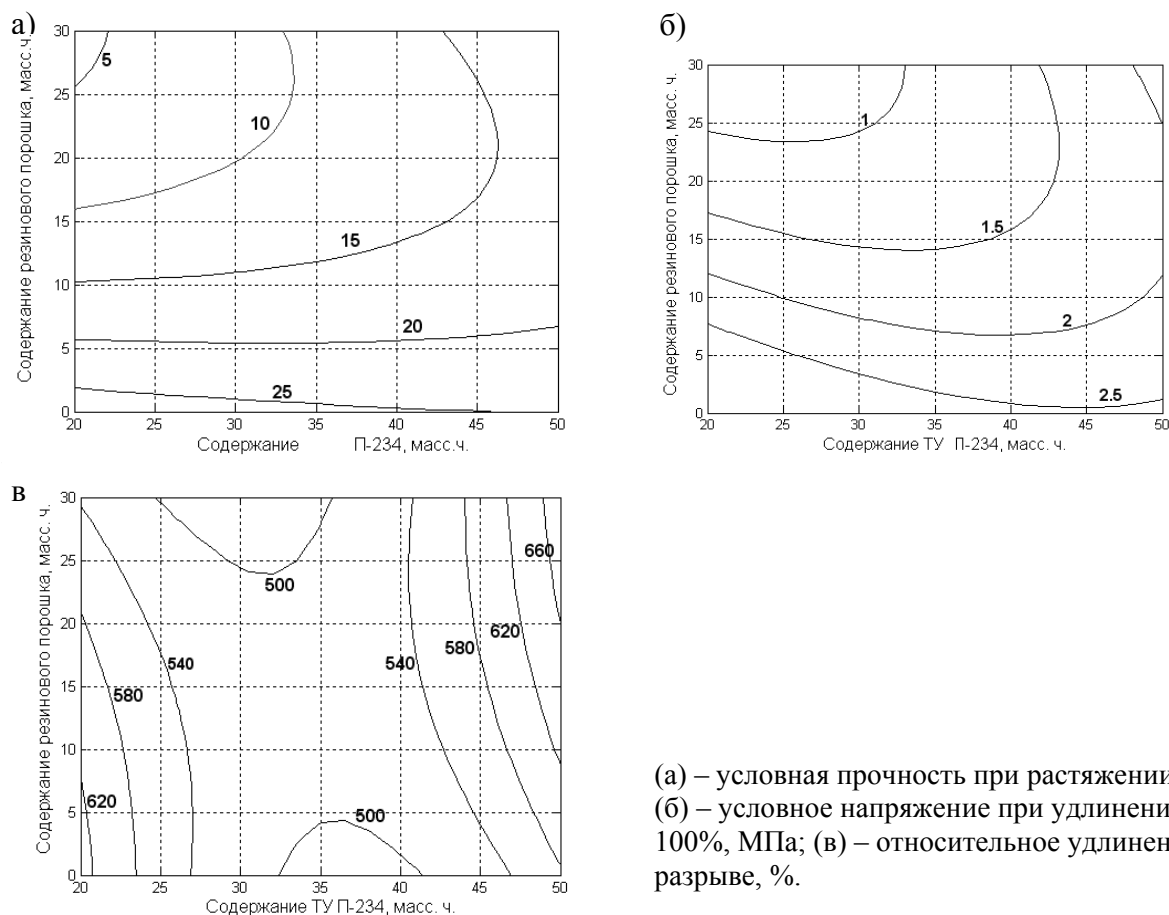


Рис. 3. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на физико-механические свойства резин.

Поэтому в дальнейшем целесообразно осуществить исследования резин, содержащих тонкодисперсный эластичный наполнитель, полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения, на основе широкого спектра каучуков; провести комплекс испытаний и получить набор данных, направленный на соответствие получаемого материала техни-

ческим требованиям для изделий РТИ различного назначения, а также оценить возможность использования в больших количествах данных наполнителей без ухудшения качества резин по сравнению с широко применяемыми в настоящее время тонкоизмельченными порошками резины и регенерата, полученными другими методами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. – М.: Издательство «Эксим», 2000. – С. 275-287.
2. В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина. //Вторичные ресурсы. – 2002. – №6. – С. 45-53.
3. А.Е. Корнев, А.М. Буканов, Н.Я. Овсянников Вторичное использование резины. Учебно-методическое пособие. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53с.
4. В.Г. Никольский. //Вторичные ресурсы. – 2002. – №1. – С. 48-51.
5. Г.Н. Зачесова, А.Н. Жеребцов, Л.А. Зиновьева. Получение и применение тонкоизмельченных порошков резины и порошкового регенерата. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 59с.
6. Э. Пара. Проблемы использования отработанной резины. – М.: НИИТЭХИМ, 1974. – 43с.
7. В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина //Химическая техника. – 2002. – №4. – С. 4-11.
8. В.Г. Никольский, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина. //Химическая техника. – 2003. – №3. – С. 36-37.