

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.4.002.8:658.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А. Наумова, доцент, И.М. Агаянц, профессор, * В.Г. Никольский, заведующий лабораторией, *О.Е. Кочетова, инженер-исследователь, *И.А. Красоткина, старший научный сотрудник, А.С. Демаков, студент, У.Г. Жирова, студент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: naumova_yulia@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы, связанные с изучением влияния соотношения эластичных наполнителей – фактиса и продукта вторичной переработки резин на комплекс свойств эластомерных материалов на основе смеси каучуков СКИ-3-СКД.

The article concerns an investigation of the influence of elastic fillers ratio – factice and the product of rubber recycling – on the properties of elastomeric materials based of binary polymer blend IR-BR.

Ключевые слова: утилизация, отходы, диспергатор, измельчение, эластомеры, шины, наполнитель, фактис.

Key words: recycling, waste, dispergator, crushing, elastomers, tires, filler, factice.

Введение

Переработка вторичных материальных ресурсов в отрасли производства изделий на основе эластомеров, в частности отходов производства и потребления шинной и резинотехнической промышленности, представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу.

В работах [1–4] представлены результаты по решению задач внедрения продуктов вторичной переработки резин, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), при производстве резинотехнических изделий.

Как показала практика использование измельченных вулканизатов в качестве эластичного наполнителя с целью удешевления резиновой смеси и использования отходов производства и потребления, вызывает определенные сложности с переработкой эластомерных материалов и качеством заготовок.

Одним из перспективных методов регулирования поведения наполненных эластомерных материалов и контроля качества продукции является применение технологических активных добавок. Как известно из научной литературы [4, 5], использование такой высокомолекулярной технологической добавки как фактис, позволяет снизить отрицательное действие измельченных вулканизатов на свойства резиновых смесей путем его введения в рецептуру резиновых смесей от пяти и выше массовых частей. Прежде всего, это касается таких показателей как вязкость и качество поверхности профилированных заготовок.

Фактис, с одной стороны, не новый ингредиент для резиновой промышленности, а, с другой, существенно позабытый. До 30-х годов прошлого века фактисы использовались, как

дешевый суррогат каучука [4], но в дальнейшем, когда цены на натуральный и синтетический каучуки снизились, а растительное масло подорожало, их стали применять только в качестве технологической добавки. Фактисы стабилизируют технологическое поведение резиновых смесей практически на всех стадиях их переработки: увеличивается скорость шприцевания, снижается тенденция к разбуханию заготовок, их пористость, миграция пластификаторов на поверхность, липкость, улучшается внешний вид изделия [5].

В представленной работе были проведены исследования влияния содержания и соотношения эластичных наполнителей – фактиса и измельченного вулканизата (ИВ) на комплекс свойств эластомерных материалов на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3/СКД, предназначенных для изготовления кольцевых уплотнителей прямоугольного сечения, эксплуатируемых на воздухе в интервале температур от -50 до +80°C. Выбор полимерной основы обусловлен широким применением комбинации данных каучуков в производстве шин и РТИ.

Для оценки роли фактиса индивидуально и в комбинации с измельченным вулканизатом, основное внимание в работе сделано в направлении исследования технологических свойств резиновых смесей – пластоэластических, реологических, поведения в процессе вулканизации, а также технических характеристик вулканизатов.

Объекты исследования

Объектами исследования выступали эластомерные материалы, изготовленные согласно следующим рецептурам: СКД – 30.0 (ТУ 38.103248-84); СКИ-3 – 70.0 (ТУ 2294-037-

48158319-2010); оксид цинка – 5.0; сера – 1.7; стеариновая кислота – 1.0; сульфенамид Ц – 0.8; технический углерод П-324 – 25.0; технический углерод П-803 – 30.0; масло ПН-6 – 4.0; противостарители – 1.2, в которые вводили эластичные наполнители в различных соотношениях в интервале концентраций от 0 до 15 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

В качестве эластичных наполнителей были использованы тёмный фактис, изготавливаемый по двухстадийной технологии из рапсового масла и серы словацкой компанией «Agris RO», и измельченный вулканизат, получаемый методом ВСИ из протекторной части и боковины отработавших свой срок легковых автопокрышек (ТУ 2519-001.74145205-06).

Организация работы в рамках полного факторного эксперимента 3^2 потребовала изготовления девяти резиновых смесей в рамках указанной выше рецептуры, отличающихся содержанием эластичных наполнителей:

шифр резиновой смеси	содержание (масс.ч.)	
	фактис	ИВ
1	0	0
2	15	0
3	0	15
4	15	15
5	0	7.5
6	15	7.5
7	7.5	0
8	7.5	15
9	7.5	7.5

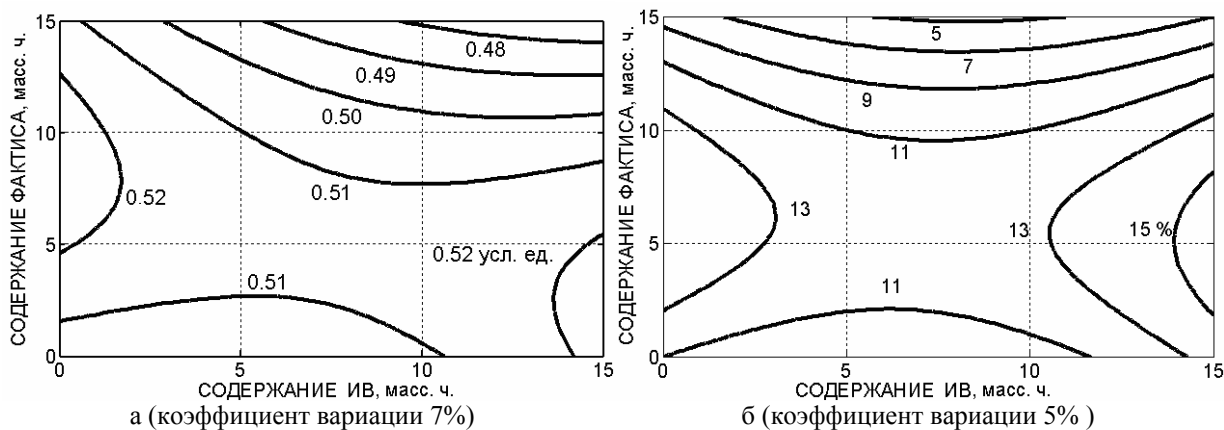


Рис. 1. Влияние эластичных наполнителей на пластичность (а) и усадку (б) резиновых смесей.

Реологическое поведение резиновых смесей исследовали путем построения и анализа кривых течения эластомерных композиций. Испытания образцов проводили с использованием динамического сдвигового реометра SmartPave, разработанного фирмой Anton Paar [7].

С точки зрения регулирования поведения резиновых смесей в процессе их переработки на

Результаты и их обсуждение

Большинство смесей полимеров являются микрогетерогенными системами, в которых один из компонентов образует дисперсную фазу в среде другого. Структура резин, содержащих измельченные вулканизаты и фактисы, по-видимому, представляет дисперсию эластичного наполнителя в среде эластомерной матрицы. Свойства таких систем будут определяться как свойствами отдельных компонентов, так размером и формой частиц дисперсной фазы и взаимодействием на границе раздела фаз [6]. Это в свою очередь определяет комплекс технологических и технических свойств резиновых смесей и резин.

Для оценки технологических свойств резиновых смесей, т.е. определения возможности их переработки по заданной технологической схеме, были исследованы такие показатели, как пластичность, усадка, реологические характеристики, отражающие особенности течения материала в процессе переработки, вулканизационные характеристики резиновых смесей – склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания.

Анализ полученных данных, представленных на рис. 1, демонстрирует, что показатели пластичности резиновых смесей, содержащих фактис и измельченный вулканизат в исследованном интервале концентраций, находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. Что касается усадки, то согласно рис. 1, видно, что при введении фактиса при постоянном содержании измельченного вулканизата наблюдается следующая тенденция: в интервале концентраций фактиса до 5 масс.ч. усадка увеличивается, а от 7 масс.ч. и более – уменьшается.

различных стадиях процесса изготовления изделий, важно не только измерять вязкость смеси, но и также знать интенсивность ее снижения с увеличением скорости сдвига (эффект аномалии вязкости). Все резиновые смеси, обладая одновременно пластическими и эластическими свойствами, являются неньютоновскими жидкостями по характеристикам течения, и их значения вязкости аппроксимируется

прямыми в двойных логарифмических координатах. Для описания реологического поведения использовали эмпирическую зависимость в виде степенного закона Оствальда-де-Вила [8], рекомендуемую для инженерных расчетов:

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (1)$$

здесь τ – напряжение сдвига, n – индекс течения, K – коэффициент консистенции, зависящий от температуры, (dv/dr) – скорость сдвига.

На основании полученных результатов были построены кривые течения, которые представляют собой графическую интерпретацию зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах в интервале температур от 20 до 100°C [7]. Следует отметить, что при исследовании реологи-

ческого поведения резиновых смесей на основе смеси СКИ-3/СКД, при значениях напряжения сдвига более 49000 Па наблюдалось скачкообразное изменение скорости сдвига, так называемый эффект «срыва струи». Данное явление наблюдается при переработке дисперсных материалов с анизометричными частицами, когда срыв может происходить за счет ориентации частиц вдоль потока и возникающей при этом анизотропии свойств [8].

Были определены численные значения реологических констант – индекса течения и коэффициента консистенции при различных температурах, которые в полной мере отражают влияние соотношения компонентов на степень отклонения поведения резиновых смесей от ньютоновского (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения эластичных наполнителей и температуры испытаний на реологические константы

Температура, °С	Шифр резиновой смеси									
	1		2		3		4		5	
	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶
20	1.1073	11.1	1.0873	0.919	1.0338	0.672	1.013	11.0	1.139	17.4
60	0.9025	0.946	0.78548	0.631	0.82331	0.623	0.9418	2.44	0.783	0.787
80	0.7806	0.364	0.76768	0.331	0.68911	0.228	0.8054	0.904	0.678	0.382
100	0.6822	0.139	0.69086	0.153	0.6245	0.100	0.7736	0.565	0.752	0.414

Температура, °С	Шифр резиновой смеси							
	6		7		8		9	
	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶
20	1.1026	18.0	1.073	13.9	1.206	24.1	1.0672	10.8
60	0.9336	2.02	0.944	2.02	0.7661	0.750	0.9195	1.47
80	0.8109	0.804	0.830	0.81	0.7745	0.645	0.7884	0.625
100	0.7580	0.460	0.747	0.392	0.7134	0.315	0.7736	0.421

Согласно уравнению Аррениуса (2) были рассчитаны значения энергии активации E_a течения резиновых смесей (рис. 3).

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где K_0 – значение K при $T=T_0$; E_a – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Как демонстрируют данные, представленные на рис. 2, введение продукта вторичной переработки резины приводит к закономерному существенному повышению энергии активации вязкого течения, в то время как дозировка фактиса более 5 масс. ч. обеспечивает сохранение резиновым смесями, содержащими измельченный вулканизат, реологического поведения, характерного для базовой резиновой смеси (1).

Влияние серных фактисов на эффективную вязкость резиновых смесей зависит от состава каучуковой фазы и условий деформации. Вязкость смесей на основе полярных каучуков,

как правило, возрастает при введении в них даже небольших количеств серного фактиса, а в случае неполярных каучуков может наблюдаться пластифицирующий эффект. Полагают [5], что фактисы образуют в резиновой смеси лабильную пространственную структуру – гель-каркас, придающий смесям повышенную жесткость в условиях малых деформаций (меньше 1 с^{-1}), а также обеспечивающий низкую хладотекучесть и высокую каркасность. При больших скоростях сдвига гель-каркас в резиновых смесях на основе неполярных каучуков, по видимому, разрушается, поскольку эффективная вязкость их существенно изменяется.

В соответствии с полученными результатами следует отметить что введение фактиса в эластомерную композицию более 10 масс.ч. позволяет уменьшить показатель энергии активации вязкого течения ниже уровня, который демонстрирует ненаполненная измельченным вулканизатом резиновая смесь. Снижение данного показателя является положительным результатом с

точки зрения энергетических затрат, необходимых для переработки резиновых смесей, содержащих продукты вторичной переработки резин.

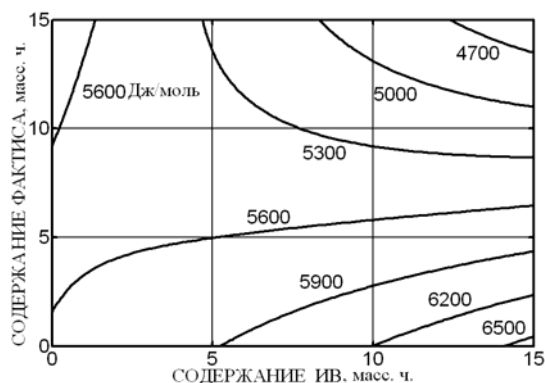


Рис. 2. Влияние эластичных наполнителей на энергию активации вязкого течения (коэффициент вариации 14%).

Исследование влияния соотношения эластичных наполнителей на поведение резиновых смесей в процессе вулканизации проводилось с использованием динамического реометра – анализатора технологического процесса RPA 2000 путем определения основных вулканизационных характеристик при температурах 140, 150 и 160°C [7]. На основании уравнения Аррениуса согласно алгоритму [9] были рассчитаны значения энергии активации процесса вулканизации, результаты представлены на рис. 3.

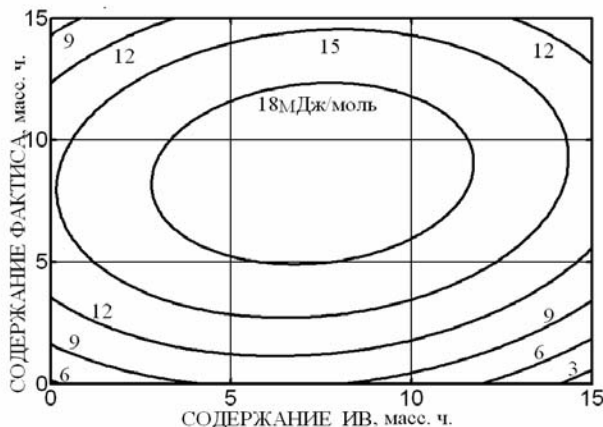


Рис. 3. Влияние эластичных наполнителей на энергию активации процесса вулканизации (коэффициент вариации 11%).

На основании анализа поверхностей отклика вулканизационных характеристик установлен синергический эффект действия фактиса и измельченного вулканизата в количестве 7 – 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука в эластомерной композиции. Так, максимум энергии активации вулканизации отвечает дозировке измельченного вулканизата и фактиса в резиновой смеси в количестве 7 – 8 масс. ч.

В области до 30 % мас. СКД, где полибутиадиен по ряду признаков, образует дискретную фазу, ведущую роль в начале процесса вулка-

низации и образования сетки должен играть полиизопрен, находящейся в виде непрерывной фазы. В отличие от вулканизации индивидуальных каучуков вулканизация в смесях несовместимых эластомеров сопровождается наложением нескольких процессов: вулканизацией каждой из каучуковых фаз с характерной для них скоростью, совулканизацией на границе раздела фаз и возможным диффузионным перераспределением компонентов вулканизирующей группы между каучуками в процессе приготовления и вулканизации смеси.

Авторами [10] отмечено, что совулканизация несовместимых каучуков может проходить только в тонком переходном слое на границе их раздела. Величина этого слоя обычно составляет несколько десятков нанометров, в которой оба полимера оказываются взаиморастворимы. Вместе с тем, учитывая обычно высокую степень дисперсности частиц в смесях расплавов термопластов или каучуков, имеющих микронные и субмикронные размеры, следует ожидать большую величину удельной поверхности на границе раздела фаз, которая возрастает в еще большей степени при дополнительном введении частиц измельченного вулканизата. Именно этим можно объяснить наблюдаемый эффект снижения скорости процесса вулканизации при введении измельченного вулканизата, в отличие от эластомерных материалов на основе индивидуальных каучуков [1–4].

Характер изменения технических свойств резин при введении в смесь комбинации эластических наполнителей в целом согласуется с уже известными закономерностями – при концентрации эластичных наполнителей индивидуально и совместно до 10 масс.ч. наблюдается снижение упруго-прочностных характеристик вулканизатов. В то время как показатели эластичности, твердости, относительного и остаточного удлинения находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. Следует особо отметить положительное влияние фактиса на показатель динамической выносливости.

Анализ полученных поверхностей отклика, отражающих влияние эластичных наполнителей на комплекс технических показателей эластомерных материалов, продемонстрировал наличие экстремумов эллиптического и гиперболического типа в области изученных концентраций фактиса и ИВ [7]. Это свидетельствует о том, что на всех стадиях переработки – при реализации течения материала, при протекании химических реакции – фактис и частицы измельченного вулканизата взаимодействуют друг с другом, что в полной мере отражается в комплексе упруго-прочностных и эксплуатационных показателей резин.

В целом, сопоставляя результаты исследований свойств резиновых смесей и резин, содержащих измельченный вулканизат в

исследованном диапазоне концентраций, установлено, что введение фактиса до 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, позволяет сохранить уровень технологических свойств базовой смеси и улучшить качество профилированных заготовок – снизить пористость и исключить появление «рваного края».

Для оценки эффективности совместного применения фактиса и продукта вторичной переработки резин, получаемого методом ВСИ, проведен технико-экономический анализ с учетом показателей, заложенных в технические условия ТУ 381051082-86 на резиновые смеси и резины для кольцевых уплотнителей. Результаты, представленные в табл. 2, демонстрируют, что по комплексу показателей, заложенных в технические условия, и с учетом экономической составляющей, продукты переработки изношен-

ных шин и фактис как высокомолекулярная технологическая добавка, могут быть рекомендованы для эластомерных материалов в производстве уплотнительных изделий, эксплуатирующихся на воздухе в интервале температур от -50 до +80°C, и позволяют при экономии природных и энергетических ресурсов решать технико-экологическую задачу рециклинга образующихся во всё возрастающих количествах отходов производства и потребления в шинной промышленности.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг, Госконтракт № 14.740.11.0417 от 20.09. 2010 г.

Таблица 2. Техничко-экономические показатели эластомерных материалов для уплотнителей (ТУ 381051082-86)

Показатель	Шифр резиновой смеси	
	серийная	фактис – 5 масс.ч. измельченный вулканизат – 10 масс.ч
Условная прочность при растяжении, МПа не менее	12.7	14.5
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	500	525
Твердость, усл.ед	35-65	52
Изменение относительного удлинения после термического старения в воздухе в течение 24 ч при температуре 100°C, % не более	45	31
Температурный предел хрупкости, °С	-55÷-65	-55÷-65
Индекс стоимости	1.0	0.96

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев А.Е., Агаянц И.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А, Кравченко И.Б. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 63–67.
2. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства резиновых эластомерных материалов // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 4. С. 42–46.
3. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Исследование эластичного наполнителя, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 19–24.
4. Гаузер. Э. Технология резины. – М.: ОНТИ. Главная редакция химической литературы, 1936. Т. 1. 748 с.
5. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983. 128 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: «КолосС», 2007. 367 с.
7. Исследование влияния морфологии и фракционного состава продуктов вторичной переработки шин на комплекс свойств эластомерных материалов на основе каучуков СКМС-30 АРКМ 15, СКМС-30 АРК, СКИ-3, натурального каучука: отчет о НИР (промежуточ.) / МИТХТ; Наумова Ю.А. Шифр темы «ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, в рамках реализации научно-исследовательских работ «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». – М., 2012. 72 с. ИК № 01201259226.
8. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / Под ред. И.А. Новакова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 332 с.
9. Азы статистики в мире химии. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012. 440 с.
10. Шершнева В.А., Емельянов С.В. Реокинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 3–18.