

ЭЛАСТИЧНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ – ПРОДУКТЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИН, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

*О.Е. Бочарова, инженер-исследователь, *В.Г. Никольский, заведующий лабораторией, *И.А. Красоткина, старший научный сотрудник,

Ю.А. Наумова, доцент, К.А. Козлов, аспирант

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 основных физико-химических и технических свойств продукта вторичной переработки резины, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), на основе отработанных шин и резинотехнических изделий.

In this article matters of investigation of basic physical, chemical and technical properties of a product of recycling rubber by means of high-temperature shift crushing deformation are considered.

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

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

Введение

В настоящее время существует достаточно много различных способов утилизации вулканизированных резиновых изделий, в том числе шин: измельчение в крошку, сжигание, глубокое окисление (пиролиз) и др. [1–3]. С развитием техники механического измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров актуальным направлением переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получение из них продуктов вторичной переработки по методу высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [4–6]. Полученные согласно методу ВСИ измельченные эластомерные материалы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве полимерных кровельных материалов и в дорожном строительстве. В то же время возможности применения данного продукта в производстве резинотехнических изделий и шин изучены недостаточно [4, 5].

Представленная работа посвящена изучению структуры и свойств дисперсных эластичных наполнителей, получаемых из отработанных легковых шин по методу ВСИ, с целью расширения возможных областей их применения в качестве наполнителя резиновых смесей при производстве эластомерных материалов и изделий.

Продукты вторичной переработки резины, получаемые методом ВСИ, относятся к классу дисперсных материалов, в связи с чем важной задачей являлось изучение их морфологических свойств, таких как размер и форма частиц,

установление распределения частиц по размеру.

В работе проведено комплексное исследование показателей эластичных наполнителей (ЭН), получаемых методом ВСИ – продуктов переработки отработанных шин АПДДР, получаемых в соответствии с ТУ 2519-001.74145205-06 на роторном диспергаторе «ЭКОРД-230 АР2М», и эластичного наполнителя, получаемого каскадным методом (резина дробленая РД, ТУ 38.108035-97).

В качестве сырья для получения эластичных наполнителей использовали протекторные части вышедших из эксплуатации легковых шин, для производства которых используют композиции на основе смеси синтетических каучуков – бутадиен-стирольного, изопренового и бутадиенового [1, 2].

Было рассмотрено два вида продукта, получаемого методом ВСИ – Образец №1 и Образец №2, отличающиеся температурными условиями их получения (160 и 170°C), и продукт, получаемый каскадным методом (РД) – Образец №3.

1. Исследование фракционного состава эластичных наполнителей

Используя метод вибрационного просева и лазерный анализатор частиц «Analysette Fritsch» было установлено, что материал, получаемый методом ВСИ, сформирован частицами, размер которых варьируется в интервале от 10 до 1000 мкм. Условия проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения не позволяют получать продукт однородный по размерам частиц, и он является существенно полидисперсным [3–5]. Установлено, что полидисперс-

ность данного ЭН характеризуется следующим распределением частиц по размерам (рис. 1).

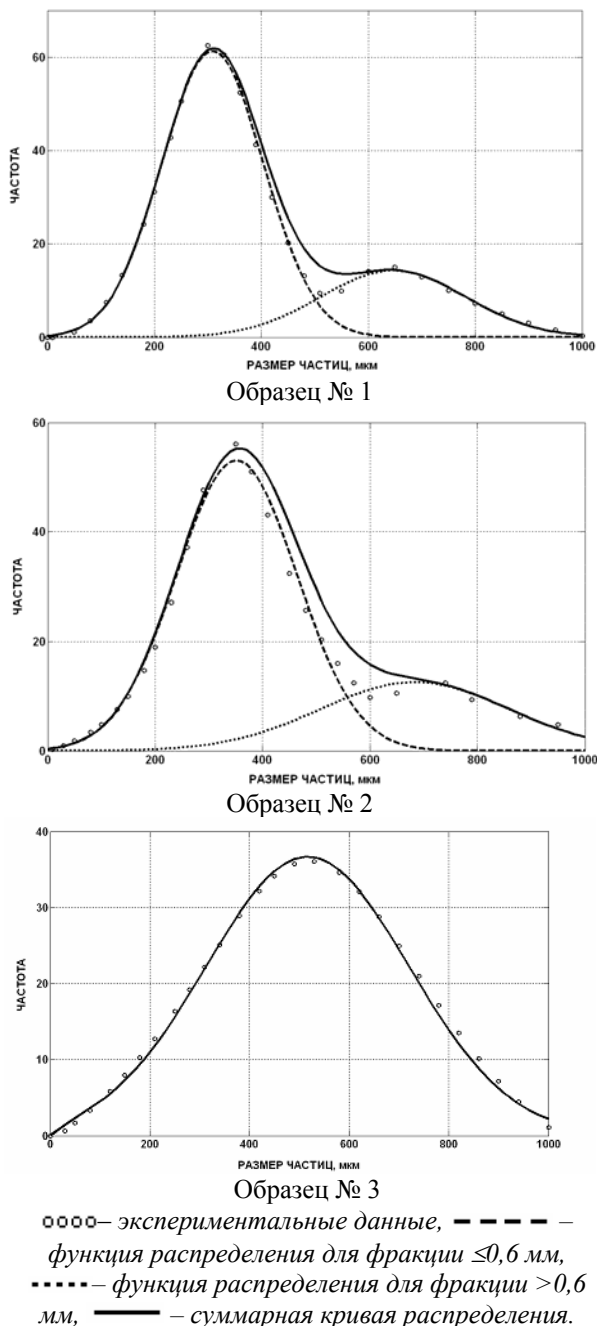


Рис. 1 Распределение частиц эластичного наполнителя по размерам.

Анализ фракционного состава эластичных наполнителей, представленных образцами № 1-3, выявил, что объем продукта вторичной переработки резины, получаемого по методу ВСИ, сформирован двумя типами продуктов. Первый содержит частицы с размером до 0.6 мм, второй – с размером частиц свыше 0.6 мм до 1.0 мм, каждому из них отвечает свой максимум на кривой распределения. Как видно на рис. 1. первый максимум на кривой распределения отвечает наполнителю с размером частиц около 300 мкм, второй максимум соответствует

размеру частиц эластичного наполнителя 650 мкм.

Учитывая бимодальный характер кривой распределения для описания каждой фракции использовали программный продукт TableCurve 2D [4]. Среди множества моделей выбор осуществлялся в пользу моделей, параметры которой могут интерпретироваться с позиции физико-химических процессов их получения.

Путем суммирования уравнений, отвечающих функции распределения частиц ЭН по размерам для первого и второго максимумов, получали суммарную кривую распределения (рис. 1, образцы №1 и № 2)

Таким образом, полученные модели кривой распределения частиц ЭН по размерам учитывают, что измельченный эластомерный материал, получаемый по методу ВСИ, представлен двумя типами продуктов, отличающимися по ряду признаков и свойств частиц.

Анализ фракционного состава эластичного наполнителя (РД) выявил, что объем данного наполнителя сформирован одним типом продукта, содержащего частицы с размером до 1.0 мм. Как видно на рис. 1 максимум на кривой распределения для образца №3 отвечает наполнителю с размером частиц около 450-470 мкм.

Как видно из полученных данных, получаемые продукты в зависимости от способа их измельчения отличаются по фракционному составу. Что касается ЭН, получаемых по методу ВСИ, то, регулируя параметры их получения, можно целенаправленно создавать измельченный вулканизат с заданным соотношением двух основных типов продуктов с размерами частиц ≤ 600 мкм и ≥ 600 мкм.

2. Исследование продуктов вторичной переработки резин с помощью электронной микроскопии

В работе реализовано два подхода к анализу и изучению физико-химических и технических свойств эластичного наполнителя.

Согласно *первому* представлению на кривой распределения частиц по размерам наполнителя (рис. 1, образцы № 1 и №2), получаемого в промышленных условиях на роторном диспергаторе, следует выделить:

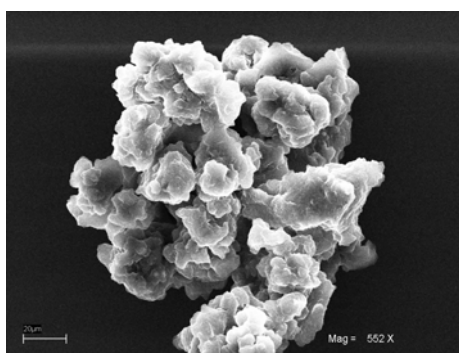
– первый тип продукта вторичной переработки резин с размером частиц от 10 до 600 мкм, который составляет восемьдесят-девяносто процентов и формирует объем «активного» наполнителя, для него предложено использовать термин – активный порошок дискретно девулканизированной резины (АПДДР) [2];

– второй с размером частиц более 600 мкм составляет десять-двадцать процентов и представляет интерес для производства неотчетственных изделий. Метод ВСИ позволяет частицы

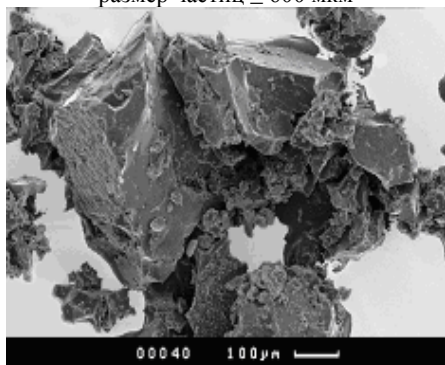
с данным размером повторно возвращать в процесс для их доизмельчения.

Возвращаясь к кривым распределения частиц по размерам, следует обратить внимание на то, что введение понятия «активный» наполнитель для фракции ЭН основано на теоретических представлениях, разделяющих наполнители на активные и неактивные с позиции их влияния на свойства эластомерных материалов [1]. В связи с этим, в работе, наряду с изучением размера частиц и их распределения, проведено исследование формы, рельефа поверхности частиц с привлечением сканирующей электронной микроскопии («Jeol JSM-35С» (Япония)).

В качестве примера на рис 2. приведены результаты для образца №1, представленного двумя типами продуктов переработки отходов – с размерами частиц ≤ 600 мкм и ≥ 600 мкм.



размер частиц ≤ 600 мкм



размер частиц ≥ 600 мкм

Рис. 2. Исследование морфологии поверхности частиц эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ.

Бимодальность кривых распределения для измельченных вулканизатов, получаемых методом ВСИ, характеризуется наличием двух типов продуктов: частицы с размером до 630 мкм – это активные, с развитой поверхностью и большой площадью поверхности частицы, а частицы с размером 630-1000 мкм – это так называемый «недомол», т.е. эти частицы характерно отличаются по внешнему виду, и, как ниже будет показано, по значениям фрактальной размерности.

Анализ полученных фотографий свидетельствует о наличии сложной организации структуры тонкодисперсного эластичного наполнителя с размером частиц менее 600 мкм и позволяет сделать предположение, что наименьшая частица данного наполнителя представляет собой некий агрегат, внутренняя область которого – не претерпевший значительных структурных преобразований эластомерный материал, а внешняя его поверхность за счет наличия связанных между собой и с полимерной матрицей микрочастиц с размером 5-30 мкм характеризуется сложной организацией рельефа.

3. Физико-химические характеристики продуктов вторичной переработки резины

Как показывает анализ научно-технической литературы [1–5] самыми востребованными в технологии производства изделий на основе эластомеров считаются тонкодисперсные порошки с размером частиц менее 500 мкм, использование которых позволяет получать высококачественные композиционные материалы и изделия.

В работе проведен сопоставительный анализ продуктов вторичной переработки протекторной части отработанных легковых шин с размером частиц до 600 мкм, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения и одним из самых распространенных способов измельчения – каскадным на вальцах. Результаты определения комплекса физико-химических и технических свойств данных резиновых порошков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение физико-химических характеристик продуктов вторичной переработки резины по методу ВСИ и валковым методом.

Показатели Для фракции $\leq 0,63$ мм	Образец №1	Образец №2	Образец №3
pH	5.8-6.0	5.8-6.0	6.0
$S_{адс}$ (по методу БЭТ), м ² /г	0.51	0.46	0.26-0.34
Массовая доля воды, % не более	0.01-0.1	0.01-0.1	0.01-0.1
Массовая доля летучих веществ, %	0.57	0.57	0.25
Массовая доля золы, %	5.7	5.7	7.75
Ацетоновый экстракт, %	10.6	10.5	10.46
Хлороформенный экстракт, %	6.95	6.6	7.35

Обращает на себя внимание существенное отличие значений удельной поверхности частиц. Определение удельной поверхности эластичного наполнителя проводилось на приборе серии Nova фирмы «Quantachrome». Выявлено, что для эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ, данный показатель выше почти в два раза, чем для резинового порошка, выпускаемого каскадным методом измельчения.

4. Влияние способа получения продуктов вторичной переработки резин на фрактальную размерность

Существующие на сегодняшний день методы описания морфологических особенностей самоорганизованных микроструктур имеют качественный характер и нередко являются визуальными. Определение степени упорядоченности систем таких объектов является в последние годы очень актуальной [6].

Сопоставительный анализ микрофотографий выявил существенное различие структурной организации поверхностных слоев частиц, сформированных первым и вторым типами эластичного наполнителя, получаемого по методу ВСИ. Было обнаружено, что для частиц ЭН с

размерами менее 600 мкм характерна фрактальная организация поверхности, в то время как для частиц, размер которых превышает 600 мкм, она представлена заостренными и гладкими гранями.

В данной работе опробован метод количественной оценки степени упорядоченности микроразмерных структур частиц измельченных вулканизатов на основе анализа фрактальной размерности, рассчитанной по результатам сканирующей микроскопии.

Для определения фрактальной размерности была измерена удельная поверхность, полученных ситовым рассевом, фракций (таблица 2). Определение удельной поверхности по методу БЕТ осуществляли в среде инертного газа – азота, который был выбран в соответствии с рекомендациями, представленными в технической литературе [7]. Количество адсорбированных молекул азота, в силу их химической инертности, практически не зависит ни от поверхностного окисления образца, ни от наличия микропор. При наличии пор в образце, азот проникает в поры и, в результате, измерения дают общее значение площади с учетом её пористости.

Таблица 2. Определение площади поверхности частиц эластичных наполнителей.

№	Образец	Фракция, мм	$S_{уд}, м^2/г$
1.	№1	≤ 0.2	0.552
2.		$0.2 \div 0.315$	0.493
3.		$0.315 \div 0.45$	0.351
4.		$0.45 \div 0.5$	0.289
5.		$0.5 \div 0.63$	0.322
6.	№2	≤ 0.2	0.462
7.		$0.2 \div 0.315$	0.424
8.		$0.315 \div 0.45$	0.346
9.		$0.45 \div 0.5$	0.324
10.		$0.5 \div 0.63$	0.271
11.	№3	≤ 0.2	0.352
12.		$0.2 \div 0.315$	0.298
13.		$0.315 \div 0.45$	0.253
14.		$0.45 \div 0.5$	0.213
15.		$0.5 \div 0.63$	0.205

По полученным данным фракционного отсева и значениям удельной поверхности была определена фрактальная размерность по методу Ричардсона. Этот метод заключается в определении тангенса угла наклона прямой зависимости периметра от площади исследуемого объекта в двойных логарифмических координатах [8]. Фрактальную размерность D находили, исходя из выражения $D = b/2 + 1$, где b – тангенс угла наклона аппроксимированной полученной зависимости прямой линией [7] (рис. 3, табл. 3).

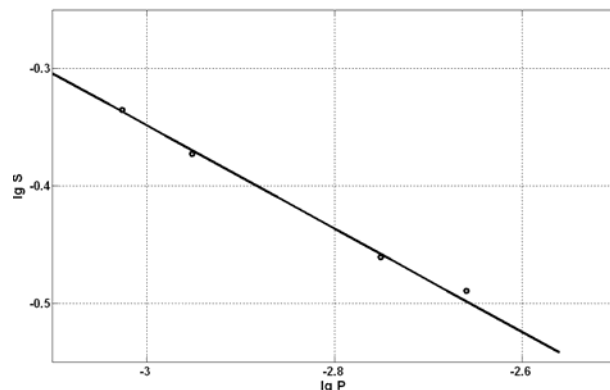


Рисунок 3. Зависимость площади поверхности частиц от их периметра (образец №2).

Таблица 3. Определение фрактальной размерности частиц ЭН.

Образец	Тангенс угла наклона	Фрактальная размерность, D
№1	0.68	1.35
№2	0.44	1.22
№3	0.32	1.16

По полученным значениям площади поверхности частиц (табл. 3.6) для каждого объекта исследования была построена линейная зависимость с помощью программы TableCurve 2D. Выбор моделей осуществлялся согласно критериям адекватности, так значения коэффициента корреляции составляли не менее 0.97.

Анализируя полученные данные, отмечено, что площадь поверхности частиц ЭН увеличивается от образца №1 к №3, фрактальная размерность увеличивается в том же порядке. Полученные дробные значения D свидетельствуют о том, что рассматриваемые объекты являются фрактальными. Частицы эластичного напол-

нителя в образце №1 имеют большую фрактальную размерность, т.е. этот образец обладает наиболее развитой поверхностью, а №3 – наименьшей, стремящейся к единице, что согласуется с данными электронной микроскопии.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют отнести продукты вторичной переработки резины, получаемые методом ВСИ, к самостоятельному классу эластичных наполнителей, отличающихся от других измельченных вулканизатов особой организацией поверхности частиц.

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.

Авторы выражают благодарность профессору И.М. Агаянцу за помощь при анализе и обработке полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов – М.: НППА «Истек», 2005. 508 с.
2. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дик Дж.С. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. 320 с.
3. Никольский В.Г., Внукова Л.В., Вольфсон А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов // Вторичные ресурсы. 2002. № 1. С. 48–51.
4. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Исследование тонкодисперсного эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 19–24.
5. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства эластомерных материалов // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 4. С. 42–47.
6. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. 254 с.
7. Орлов В.Ю, Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Издательство Александр Рутман, 2002. 512 с.
8. Старченко, Н. В. Индекс фрактальности и локальный анализ хаотических временных рядов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 2005. 146 с.