

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

УДК 541.135:541.64

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЭЛАСТИЧНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВСИ, НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*И.Б. Кравченко, А.Е. Корнев, *В.Г. Никольский, *И.А. Красоткина,
Ю.А. Наумова***ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН*

В работе рассмотрены вопросы использования эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) из отработанных крупногабаритных шин, с учетом фракционного состава. Продемонстрированы результаты исследования технологических и технических свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе различных каучуков в зависимости от содержания и размера частиц резиновой крошки.

Важной экологической и технико-экономической проблемой, продиктованной временем и ситуацией сложившейся в мировом производственно-потребительском секторе, является необходимость переработки изделий на основе эластомеров отслуживших свой срок эксплуатации, таких как шины, резинотехнические изделия (РТИ) различного назначения. Решение данной задачи требует постановки специальных научно-исследовательских и прикладных работ, создания специального оборудования, а также значительных материальных затрат.

На сегодняшний день разные страны в зависимости от экономических и территориальных возможностей применяют следующие способы переработки и утилизации [1-4] РТИ и шин. 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. В настоящее время перспективной технологией переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получения активного резинового порошка методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [3, 4]. По этому методу измельчение осуществляют

в режиме импульсного или «шокового» нагрева с последующим очень быстрым охлаждением. В таком режиме удается получать уникальный порошок резины с размером частиц 30-800 мкм с возможным последующим его фракционированием.

В представленной работе проведено исследование влияние содержания резинового порошка, полученного методом ВСИ, различного фракционного состава на технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и резин на основе каучуков общего (СКМС-30 АРКМ-15, натуральный каучук (НК), СКИ-3) и специального (БНКС-18 АМН) назначения. В качестве объектов исследования были рассмотрены модельные резиновые смеси на основе стандартных рецептур, в которые вводили высокоактивные марки технического углерода (П 234, П 324) и тонкодисперсный эластичный наполнитель (резиновый порошок) в различных соотношениях.

Исследование влияния содержания и фракционного состава резинового порошка на технологические свойства резиновых смесей осуществлялось путем определения таких показателей как пластичность, усадка, вулканизационные характеристики резиновых смесей (склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания).

Рис. 1. иллюстрирует зависимость показателя пластичности резиновых смесей на основе натурального каучука, как от

соотношения технического углерода и эластичного наполнителя, так и от фракционного состава последнего. Полученные результаты демонстрируют, что увеличение содержания эластичного наполнителя при постоянной концентрации технического углерода для рассмотренных фракций эластичного наполнителя способствует понижению пластичности резиновых смесей на основе данного полимера.

Результаты, характеризующие зависимость пластичности от соотношения наполнителей и фракционного состава резинового порошка, полученные для эластомерных композиций на основе каучуков общего (СКМС-30 АРКМ-15 и СКИ-3) и специального (БНКС-18 АМН) назначения, также свидетельствуют о тенденции снижения данного технологического показателя при увеличении доли эластичного наполнителя.

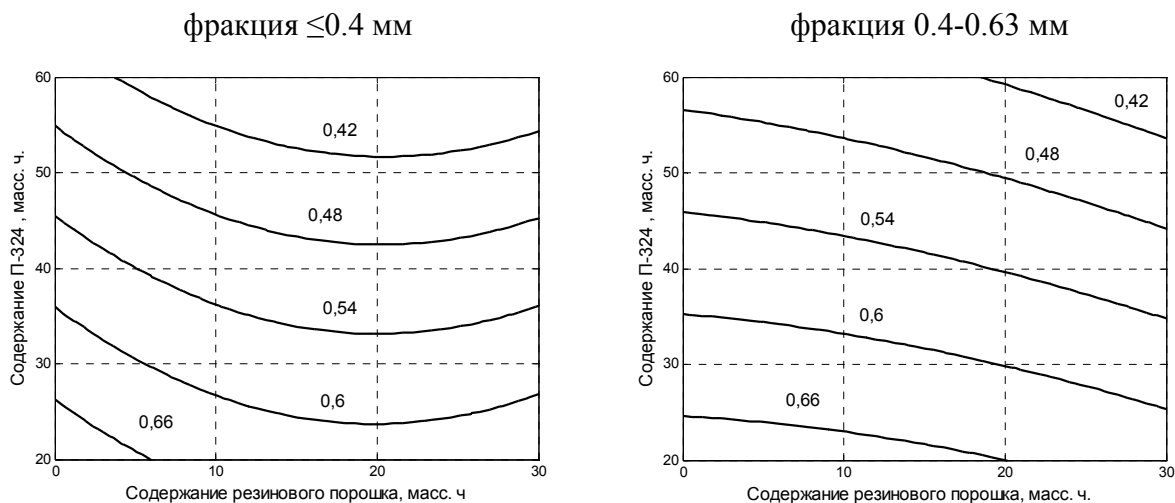


Рис. 1. Влияние соотношения технического углерода и эластичного наполнителя на пластичность резиновых смесей на основе натурального каучука.

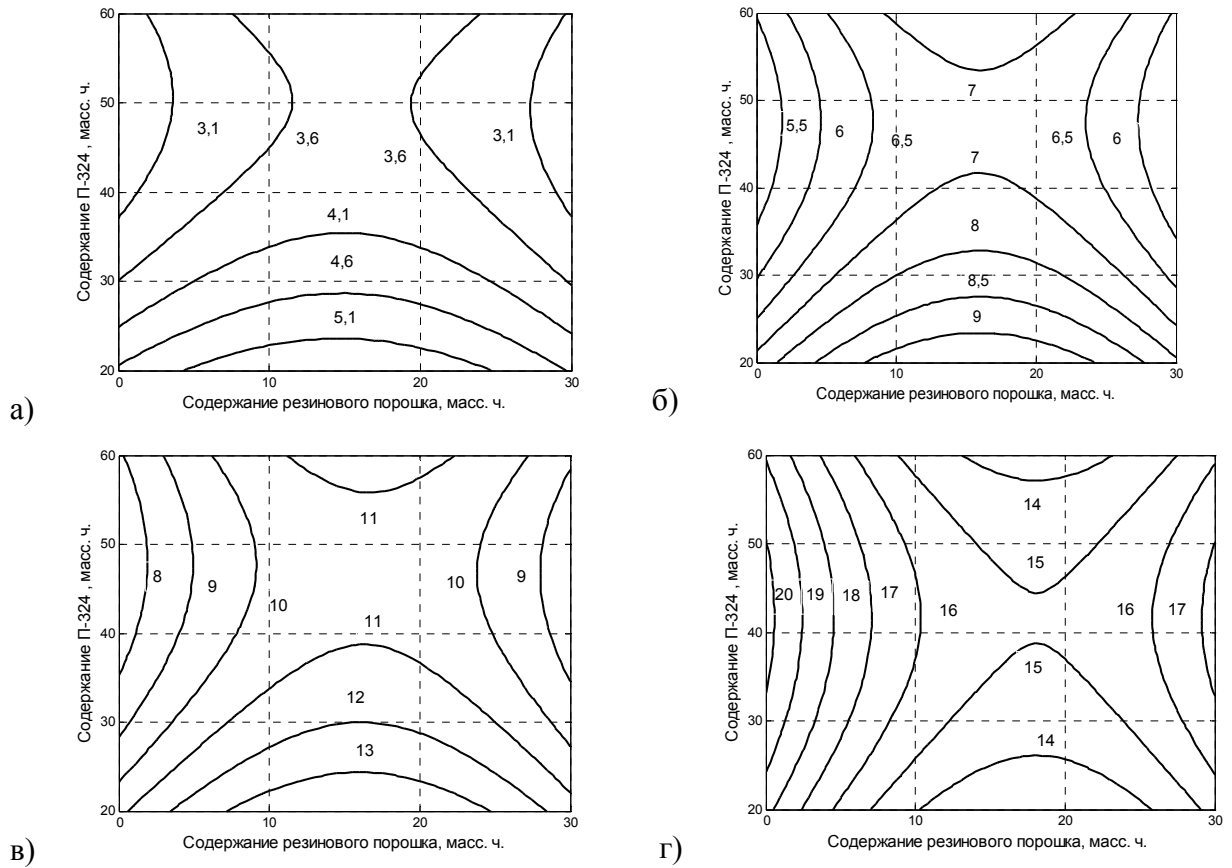
Анализ изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей при варьировании содержания технического углерода и резинового порошка позволяет сделать вывод о химической активности эластичного наполнителя. Все вулканизационные характеристики: t_s , $t_{C(50)}$, $t_{C(90)}$, R_v резиновых смесей на основе рассмотренных каучуков, существенно образом меняются с увеличением содержания резинового порошка при одинаковой концентрации технического углерода – повышаются склонность к подвулканизации, скорость в главном периоде (рис. 2).

Исследование влияния фракционного состава на данные технологические характеристики демонстрирует, что при введении порошка с размером частиц ≤ 0.4 мм поверхность отклика (t_s , $t_{(50)}$, $t_{(90)}$) для резиновых смесей на основе натурального каучука характеризуются наличием бинарного синергизма гиперболического типа (седло). С одной стороны, это может свидетельствовать о достаточно сложном механизме взаимодействия компонентов

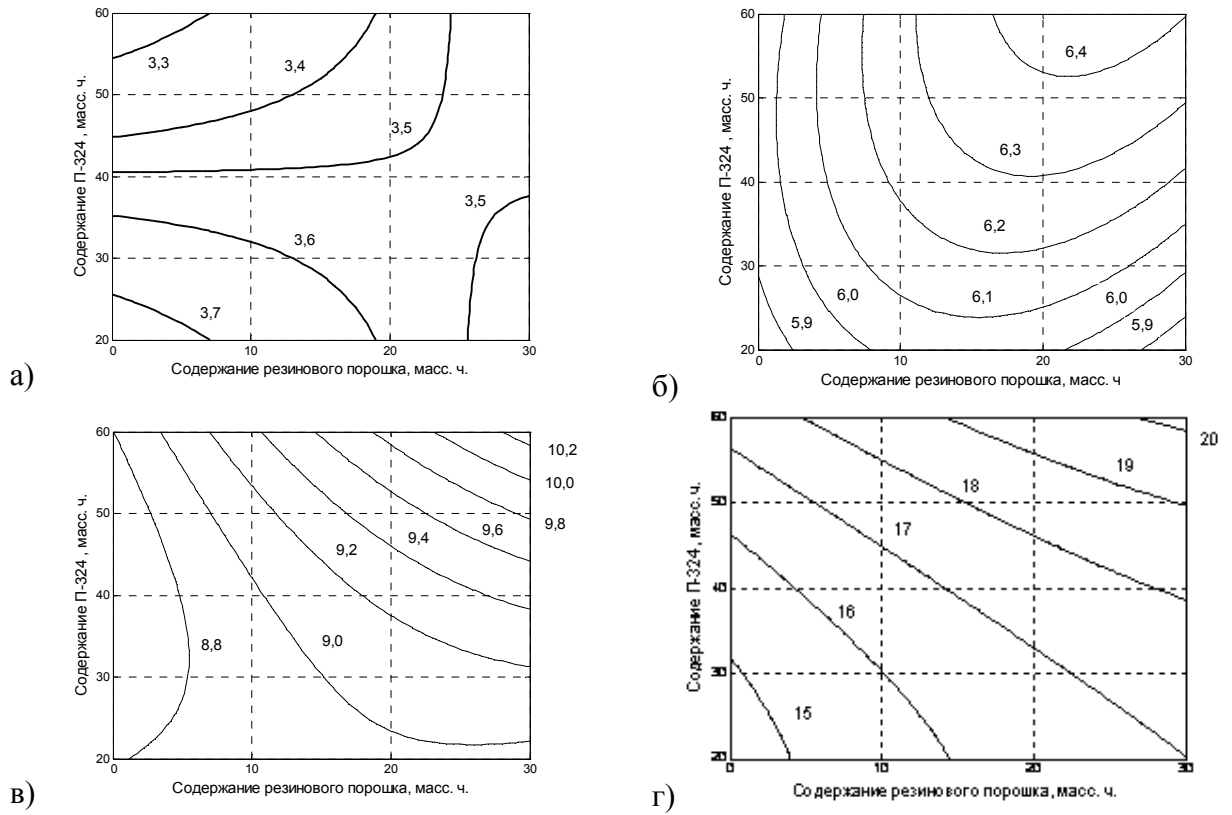
смеси между собой, с другой, это может быть связано с тем фактом, что поверхность отклика резонирует между возможными структурами в пределах ошибки эксперимента.

Перечисленные факты позволяют рассматривать данный порошок в качестве агента, оказывающего существенное влияние на процесс вулканизации за счет наличия активных функциональных групп на поверхности порошковых частиц измельченного эластомерного материала, как это следует из данных электронной микроскопии [4].

Большинство работ, касающихся наполнения эластомерных материалов резиновой крошкой, относится к применению эластичных наполнителей при изготовлении неотвержденных изделий [1-7]. Резинотехнические изделия различного назначения работают в широком диапазоне эксплуатационных воздействий (различные виды деформации, температура, давление, агрессивные среды и т.д.), это приводит к тому, что требования к эластомерным конструкционным материалам очень разнообразны.



эластичный наполнитель (фракция ≤ 0.4 мм)



эластичный наполнитель (фракция 0.4-0.6 мм)

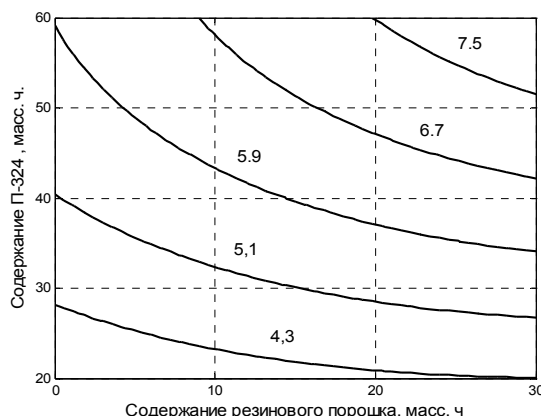
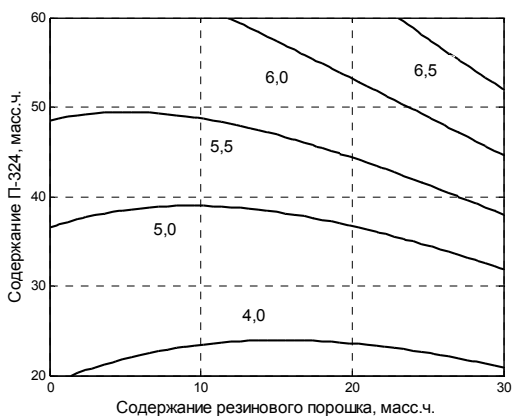
а) t_s – время начала вулканизации, мин.; б) $t_{c(50)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 50%, мин.; в) $t_{c(90)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 90%, мин.; г) R_v – показатель скорости вулканизации.

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

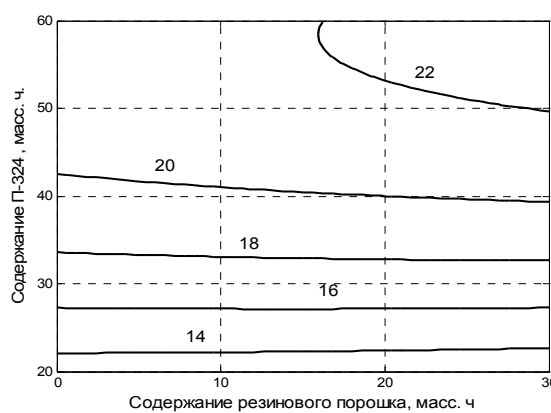
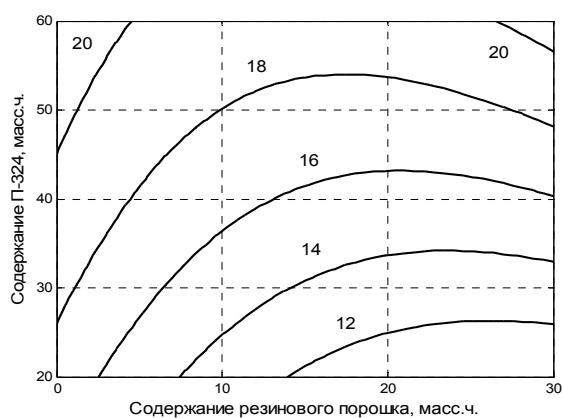
эластичный наполнитель (фракция 0.4-0.6 мм)

эластичный наполнитель (фракция ≤ 0.4)

условное напряжение при удлинении 100%, МПа



условная прочность при растяжении, МПа



относительное удлинение при разрыве, %

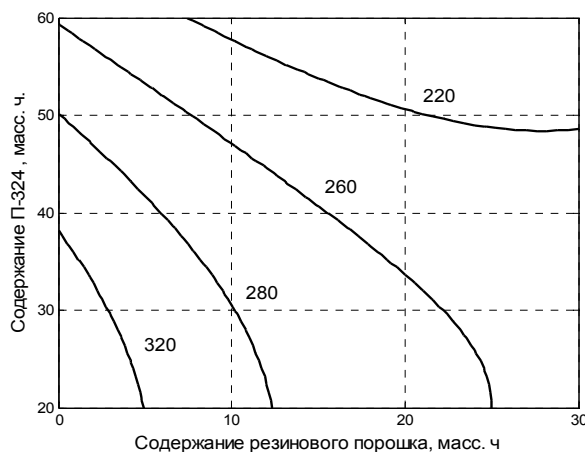
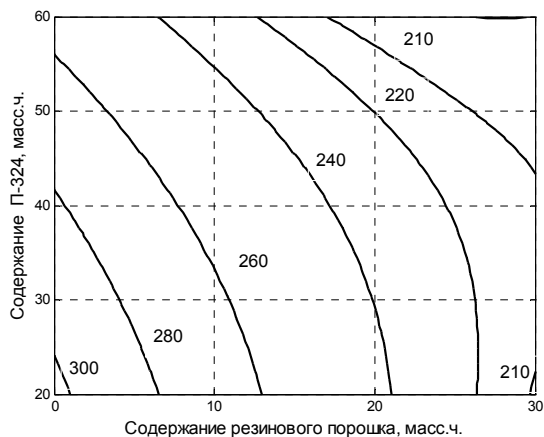


Рис.3. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на физико-механические свойства резин на основе натурального каучука.

Известно [1-6], что чем меньше размер частиц резинового порошка, тем в меньшей степени ухудшаются при введении его в резиновую смесь такие полезные свойства вулканизата, как условная прочность при растяжении, относительное и остаточное удлинения, истираемость и др.

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 связи с чем, важной задачей является исследование влияния содержания и фракционного состава резинового порошка на комплекс свойств вулканизатов. В настоящей работе исследование влияния тонкодисперсного эластичного наполнителя проводилось путем определения основных физико-механических характеристик резин на динамометре Instron-3445.

Полученные результаты для вулканизатов на основе натурального (рис. 3), синтетических изопренового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков 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 более содержание технического углерода отвечает оптимуму наполнения, тем в меньшей степени происходит снижение значений данных характеристик. Следует отметить, что при содержании эластичного наполнителя в рецептуре до 5-10 масс. ч., значения условной прочности при растяжении и условного напряжения при

заданном удлинении практически не изменяются и сохраняются на уровне, отвечающем эластомерным материалам на основе саженаполненных смесей.

Обращает на себя внимание, тот факт, что для фракции ≤ 0.4 мм увеличение содержания резинового порошка в меньшей степени снижает уровень прочностных характеристик эластомерного материала по сравнению с резинами, наполненными порошком, сформированным более крупной фракцией.

Таким образом, выявлено, что соотношение между активным наполнителем техническим углеродом и тонкодисперсным эластичным наполнителем, его фракционным составом существенным образом определяет комплекс технологических свойств резиновых смесей и физико-механических свойств резин на основе каучуков СКМС-30 АРКМ-15, НК, СКИ-3, БНКС-18 АМН.

Анализ полученных результатов свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших работ по внедрению активного эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения, в рецептуры резинотехнических изделий различного назначения с целью решения эколого-экономических задач, связанных с утилизацией отработанных шин и РТИ и снижением себестоимости готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев.– М: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
2. Корнев, А.Е. Вторичное использование резины. / А.Е. Корнев, Н.Я. Овсянников. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53с.
3. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 63-67.
4. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов. / В.Г. Никольский [и др.] // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48-51.
5. Влияние рельефа поверхности измельченного вулканизата на свойства резин, содержащих этот вулканизат / М.Е. Соловьев [и др.] // Каучук и резина. – 1982. – № 6. – С.11.
6. Characterization of ground rubber tire and its effect on natural rubber compound / А.К. Naskar [et al] // Rubber chem. – 2000. – Vol. 73. – P. 902.
7. Влияние размола частиц измельченных вулканизатов на свойства резин, содержащих эти измельченные вулканизаты / А.А. Кириллов [и др.] // Каучук и резина. – 1979. – № 6. – С.16.