

УДК 678.4.01:53-678.4.046.1

В. В. БАТУРИН, Ю. Н. ВАЩЕНКО, Г. Д. СЕМЕНОВ

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМО-МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ РЕГЕНЕРАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОТХОДОВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ФТОРЭЛАСТОМЕРОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Рассмотрена возможность применения термомеханохимической модификации отходов резин на основе фторэластомеров в процессе получения регенератных композиций. Изучен комплекс свойств резин на основе каучуков СКФ-26 и СКФ-32, содержащих модифицированные отходы. Показано, что применение таких модифицированных отходов фтористых резин позволит снизить стоимость изделий из фторэластомеров без ухудшения их эксплуатационных свойств.

Производство резиновых изделий предусматривает процесс вулканизации, т.е. необратимую реакцию между эластомером, серой и другими химикатами, при котором образуются поперечные связи между молекулярными цепями и происходит формирование трехмерной химической сетки. Вулканизованный эластомер представляет собой нерастворимый термоустойчивый материал, что делает невозможным его прямую переработку и повторное использование разнообразных резиновых изделий. Поэтому проблемы охраны окружающей среды, вызванные накоплением изношенных шин и других резиновых изделий, стали серьезными в последние годы [1].

Основной объем отходов при эксплуатации резиновых изделий составляют амортизированные или изношенные шины [2]. Для этого типа отходов разработано большое количество способов их утилизации [3–5]. Однако, отходы производства и потребления различных резинотехнических изделий также являются, с одной стороны, загрязнителями окружающей среды, а с другой — ценным сырьем. Трудность в утилизации данных типов отходов заключается в том, что, в отличие от шинного производства, при производстве РТИ используется большее количество исходных каучуков и конечных резиновых композиций, которые существенно отличаются как по химическому строению и способам вулканизации, так и по механическим свойствам. Особое место среди производства РТИ занимают изделия из каучуков специального назначения таких, как: фторэластомеры, кремнийорганические каучуки, полиакрилатные каучуки и др. Такие эластомеры, в отличие от каучуков общего назначения (например, полиизоп-

реновых, полибутадиеновых, бутадиен-стирольных и т.п.), имеют довольно высокую стоимость, превышающую порой в 5–10 раз стоимость обычных каучуков. Поэтому, отходы резин из фторкаучуков являются ценнейшим видом вторичных материальных ресурсов. Использование их является реальным резервом повышения рентабельности производства в резинотехнической отрасли и экономии дорогостоящего сырья, как эластомеров, так и ингредиентов. Эффективное использование их в составе резиновых композиций особенно важно для Украины, где отсутствуют производства по синтезу каучуков и многих компонентов резиновых смесей [6].

В настоящее время технология переработки отходов резин на основе фторэластомеров включает два этапа: измельчение технологически неизбежных отходов и производственного брака на специальной дробильной установке и механодеструктивная обработка измельченного материала на вальцах в регенерат.

Необходимым условием использования отходов жестких шитых фторэластомерных вулканизатов является превращение их в резиновый порошок требуемого размера (0,10–0,15) мм или в регенератную пластическую смесь (пластикат) [7].

Существующая технология переработки отходов в крошку неэффективна и нерациональна, так как требует существенных дополнительных энергетических и трудовых затрат (т.е. энергоёмкого дробильного оборудования). Помимо этого, экспериментальные данные показали, что резиновые смеси, содержащие прессованные и термостатированные отходы в виде тонкоизмельченного вулканизата, по технологическим и упруго-прочностным свойствам, теплостойкости уступают резинам с пластиката-

© В.В. Батурин, Ю.Н. Ващенко, Г.Д. Семенов, 2012

ми, полученными методами механодеструкции и термопластикации на вальцах [8,9].

Развитие теоретических и практических основ переработки отходов резин в регенерат, его модификация приобретает особое значение в связи с ростом производства РТИ, повышением требований к существующим технологиям регенерации, к их интенсификации при высокой экономической эффективности и одновременном снижении материальных ресурсов, энергоёмкости и экологической безопасности.

Это в полной мере относится к проблеме переработки отходов производства из дорогостоящих резин на основе фторкаучуков и создания фторэластомерных регенератсодержащих композиций с определенным заданным комплексом свойств с использованием различных методов модификации с целью улучшения их технологических, технических и эксплуатационных характеристик. В зависимости от технологий получения регенератной композиции, её модификации можно изменять технологические свойства пластикатов и физико-механические показатели их вулканизатов.

Нам представляется, что для получения регенератов из отходов резин на основе фторэластомеров можно использовать не только механодеструктивное воздействие, описанное в [8–13], но и термомеханохимические, физико-химические (совулканизация, пластификация), химические (прививка, сшивка) методы модификации.

Целью настоящей работы явилось усовершенствование метода термомеханофизикохимической модификации, которая объединяет вышеуказанные процессы.

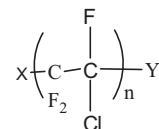
Термомеханохимическая модификация отходов резин из фторэластомеров заключается в видоизменении вулканизата в межвалковом пространстве под воздействием температуры, сдвиговых деформаций и модификации, и, в конечном счете, превращении их в регенератную композицию (пластикат). Такой модифицированный регенерат (МР) является по своей структуре композицией, обладающей комплексом улучшенных свойств исходных материалов.

Термомеханохимической модификацией вулканизатов можно целенаправленно изменять надмолекулярную и фазовую структуру, состав пластиката и композиций с его содержанием с целью разработки изделий различного назначения с высокой работоспособностью в условиях воздействия агрессивных рабочих сред в широком диапазоне температур.

Объектами исследований являлись технологически неизбежные отходы производства из резин на основе фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 с углеродными и минеральными наполнителями, полученных с помощью аминных вулканизирующих систем (бифургин и СИМ+оксиды металлов) [14].

В качестве модифицирующих добавок (МД) выбраны хлорфторуглерод марки 4ф и фторакрилатный полимер (ФАП) [15].

Хлорфторуглероды (ХФУ) представляют собой олиготрифторхлорэтилены (ОТФХЕ) различной степени полимеризации общей формулы:



где X и Y – фтор или хлор.

ХФУ марки 4ф – сиропобразная маслянистая жидкость с плотностью 1970–2100 кг/м<sup>3</sup>. Хлорфторуглероды характеризуются высокой термостабильностью до 250°С. Термический анализ показал практически полную нелетучесть этих соединений из резин на основе фторкаучуков при температурном интервале работоспособности.

Из фторакрилатных полимеров в работе использован низкомолекулярный поли-1,1,7-тригидроперфторгептилакрилат.

Эффективность действия малых добавок указанных соединений оценивали по изменению технологических и физико-механических свойств регенератных композиций и серийных резин с их содержанием.

Формирование вулканизационной структуры изучали по изменению условного напряжения при 100% удлинении, условной прочности и остаточной деформации сжатия, а также по степени изменения массы в ацетоне (методика Шееле) [16].

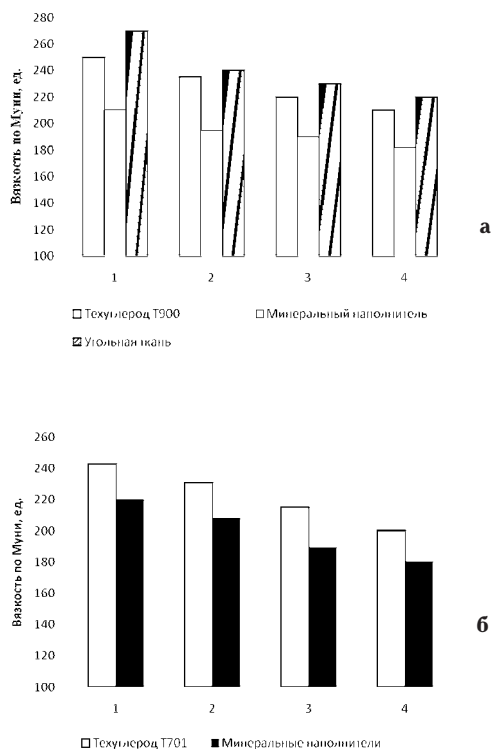
О химической стойкости вулканизатов судили по изменению массы образцов в 98% серной кислоте и степени образования трещин на образцах, обнаруживаемых при их изгибе.

Испытания композиций и резин проводили в соответствии с действующими ГОСТ и методиками.

Анализ литературных [7] и экспериментальных данных показывает, что в процессе механодеструктивной обработки отходов резин из фторэластомеров на холодных валках, в условиях воздействия больших сдвиговых деформаций в полимерной фазе протекают механодеструктивные и механоактивационные процессы. Эти процессы сопровождаются образованием различных химически активных групп, двойных связей, реакционноспособных макрорадикалов и др., чем и объясняется, по-видимому, повышение вязкости и когезионной прочности такого пластиката в результате усиления межмолекулярного взаимодействия. Аналогично ведут себя фторэластомеры СКФ-26 и СКФ-32 в этих условиях: изменяется структура эластомеров в результате разрушения микрогеля, повышается характеристическая вязкость и вязкость по Муни каучука и смесей на его основе, повышается когезионная прочность эластомера и уменьшается его относительное удлинение [8].

Получаемые пластикаты характеризуются высокой жесткостью. Так, вязкость пластикатов, полученных методом механодеструкции на холод-

ных валках при тонком зазоре, находится в пределах от 210 до 250 ед. по Муни и выше (рисунок). Следовательно, такая регенератная композиция существенно отличается от исходной резиновой смеси, что отрицательно влияет на технологические свойства: низкие характеристики по формуемости, растекаемости, шприцуемости, литью под давлением и т.д., а также низкую степень совместимости со смешиваемой резиновой смесью.



Вязкость по Муни пластиков, полученных из резин на основе каучуков СКФ-26 (а) и СКФ-32 (б), содержащих различные наполнители: 1 – пластик, полученный механодеструкцией на холодных валках в течение 15 мин; 2, 3, 4 – пластик, полученный на горячих валках при температуре 150°C в течение 10, 15 и 20 мин соответственно

При термомеханохимической обработке (термопластикация) отходов резин из фторэластomers на вальцах при 150°C вероятность разрушения вулканизационной и глобулярной структур в материале значительно меньше по сравнению с механодеструктивной обработкой на холодных валках. Это обусловлено, очевидно, высокими разрывными деформациями вулканизата при растяжении в условиях воздействия повышенной температуры, что препятствует полному разделению частиц обрабатываемого материала (разрушению глобулярной и трехмерной структуры). При температуре 150°C в обрабатываемом материале происходит резкое ускорение релаксационных процессов, обусловленное уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия в матрице эластомера [17]. Это приводит к существенному снижению

когезионной прочности каучука и прочности вулканизатов, при этом на порядок снижается сопротивление раздиру. Протекающие релаксационные процессы затрудняют разрушение вулканизационной (тем более глобулярной) структур.

Значительное снижение прочности, сопротивления раздиру, повышение относительного удлинения и эластичности в условиях воздействия повышенной температуры при термомеханохимической модификации отходов обеспечивает «мягкое» разрушение трехмерной структуры и превращение отходов в «шкурку» (пластикат) при меньших сдвиговых деформациях. Вследствие этого, даже при довольно длительной термопластикации (20 мин) отходов на вальцах сохраняется не только глобулярная структура матрицы, но и в значительной степени вулканизационная структура материала, несмотря на то, что вулканизат полностью становится мягким (вязкость такого пластиката уменьшается до 180–210 ед. по Муни при 150°C, тогда как вязкость пластиката, полученного механодеструкцией, находится в пределах 200–250 ед. по Муни и выше).

Дополнительным подтверждением указанного факта является оценка плотности вулканизационной сетки, оцениваемая пределом набухания в ацетоне. Равновесная степень набухания пластиката, полученного при термопластикации, значительно меньше указанного показателя пластиката, полученного механодеструкцией на холодных валках.

Модификация пластикатов малыми добавками ХФУ, ФАП позволяет значительно улучшить их технологические характеристики (табл. 1–3). Так, вязкость по Муни при этом снижается на 30–40%. Присутствие модифицирующей (пластифицирующей) добавки, вероятно, замедляет в большей степени процесс структурирования пластиката в процессе термопластикации и способствует преобладанию процесса деструкции и ослаблению межмолекулярного взаимодействия в нем и, как следствие, снижению вязкости пластиката. В свою очередь, это ведет к улучшению технологических свойств регенератсодержащих композиций.

Эксперименты показали, что при введении в состав регенератов низкомолекулярного ТФХЭ, ФАП примерно в 1,5 раза сокращается продолжительность термопластикации на вальцах до образования «шкурки». Поверхность пластиката становится гладкой, в то время как у контрольного образца (немодифицированного) она шероховатая, что свидетельствует о повышении качества модифицированного пластиката.

Использование МР не снижает упругопрочностные свойства резины и улучшает показатели, ответственные за эксплуатационные характеристики (относительную остаточную деформацию сжатия (ООДС), теплохимстойкость, сопротивление раздиру).

Так, ООДС в воздушной среде при 200°C

Таблица 1

Свойства пластикаторов и их вулканизатов, полученных из отходов резины на основе фторкаучуков с различными наполнителями

Показатель	СКФ - 26									СКФ - 32								
	Техуглерод П 803			Минеральные наполнители			Углеродная ткань			Техуглерод П 701			Минеральные наполнители					
	1	2	3	1	2	3'	1	2	3'	1	2	3'	1	2	3'			
Свойства пластикаторов																		
Вязкость по Муни при 150 <sup>0</sup> С, усл.ед.	140	250	165	135	210	160	150	170	>250	140	243	175	135	220	170			
Когезионная прочность, МПа	2,0	4,5	4,5	2,7	4,0	3,4	2,5	3,2	3,9	2,6	3,5	3,1	2,3	3,4	3,2			
Равновесная степень набухания в ацетоне %	-	220	190	-	205	183	-	174	185	-	205	199	-	189	180			
Свойства вулканизатов																		
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	5,5	5,4	4,7	7,5	7,4	6,5	15,9	12,5	12,7	12,5	9,8	16,9	11,5	9,5	16,5			
Условная прочность при растяжении, МПа	12,7	11,5	12,8	12,8	11,9	12,5	17,0	16,3	15,3	16,3	16,0	17,0	18,9	16,7	17,2			
Относительное удлинение при разрыве, %	200	175	190	180	170	190	110	160	140	160	173	180	173	170	181			
Твердость по Шору, усл.ед.	78	79	73	75	77	75	79	81	82	81	82	77	78	81	79			
Сопротивление раздиру, кН/м	30	33	31	29	31	32	40	44	45	44	45	46	42	45	44			
Остаточная деформация сжатия (200 <sup>0</sup> С, 24 ч), %	50	80	65	45	75	65	40	64	78	64	81	60	50	78	58			
Равновесная степень набухания в ацетоне, %	98	124	100	79	120	110	79	95	104	95	130	93	79	120	105			

Свойства модифицированных регенератов и резин из СКФ-26 с ними

Показатели	Нормы по ТУ	Тип регенерата		Содержание модифицированного регенерата в резиновой смеси, мас.%		
		Немодифицированный	Модифицированный ХФУ	0	30	50
Вязкость по Муни при 150 <sup>0</sup> С, ед.	–	250	165	140	120	130
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа		5,6	4,7	5,3	5,5	5,4
Условная прочность при растяжении, МПа	12,0	11,5	12,2	12,5	13,6	14,0
Относительное удлинение при разрыве, %:						
при 25 <sup>0</sup> С	160	175	190	185	180	190
изменение после старения в воздухе при 250 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	–40+0	–	–	–19	–15	–10
Твердость по Шору А, ед.	65–80	79	73	73	75	76
Предел хрупкости, <sup>0</sup> С	–22	ниже –22	ниже –22	ниже –22	ниже –22	ниже –22
Сопротивление раздиру, кН/м	–	33	31	29	31	32
Относительная остаточная деформация после сжатия (ε=20%) в воздухе при 200 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	50	80	65	48	39	40
Равновесное набухание в ацетоне, %	–	124	100	105	90	86
Изменение массы после воздействия 98% серной кислоты при 25 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	–	15,0	8,5	8,0	7,5	7,3

Таблица 3

Свойства модифицированных регенератов и резин из СКФ-32 с ними

Показатели	Нормы по ТУ	Тип регенерата		Содержание модифицированного регенерата в резиновой смеси, мас.%		
		Немодифицированный	Модифицированный ФАП	0	30	50
Вязкость по Муни при 150 <sup>0</sup> С, ед.	–	243	175	138	125	124
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа		9,8	16,9	11,9	12,0	12,2
Условная прочность при растяжении, МПа	19,6	16,0	17,0	21,3	22,0	23,5
Относительное удлинение при разрыве, %:						
при 25 <sup>0</sup> С	100	110	180	145	170	180
изменение после старения в воздухе при 250 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	–15 +15	–12	–8	–10	–7	–5
Твердость по Шору А, ед.	75–85	87	80	81	80	83
Предел хрупкости, <sup>0</sup> С	–22	ниже –22	ниже –22	ниже –22	ниже –22	ниже –22
Сопротивление раздиру, кН/м	–	45	44	39	45	46
Относительная остаточная деформация после сжатия (ε=20%) в воздухе при 200 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	50	81	60	48	40	43
Равновесное набухание в ацетоне, %	–	135	95	101	93	90
Изменение массы после воздействия 98% серной кислоты при 25 <sup>0</sup> С в течение 24 ч, %	–	7,1	6,4	5,3	4,6	4,0

за 24ч составляет: МР – 58–65%, резин с 30 и 50 мас.% МР-39 и 43% соответственно, в то время как для исходных регенератов и резин без регенерата – 77–81 и 48% соответственно. Изменение массы после воздействия 98% серной кислоты в течение 30 суток при 90<sup>0</sup>С составляет: МР – 6,4–8,5%, резин с 30 и 50 мас.% МР – 4,0–8,6% соответственно, немодифицированного регенерата и резин без регенерата – 7,1–15,0% и 5,3–8,0% соответственно.

Известно, что степень химической стойкости резин на основе фторкаучуков в основном зависит от состава, типа и природы образующихся поперечных связей.

Стойкость регенератсодержащих резин на основе СКФ-32 к 98% серной кислоты оказалась выше, чем резин на основе СКФ-26, что согласуется с имеющимися в литературе данными [18].

Образцы регенератсодержащих резин наряду с контрольными не имели трещин при изгибе,



сохранили эластичность и были пригодны к дальнейшей экспозиции. На стадии вулканизации ТФХЭ и ФАП участвуют, по-видимому, в процессе сшивания эластомерной композиции, так как вулканизаты пластика в их присутствии имеют меньшую величину равновесного набухания в ацетоне, чем в их отсутствии.

Улучшение свойств МР и резин с его содержанием связано, вероятно, с изменением и гомогенизацией структуры МР, формированием комплекса поперечных связей разных типов и их количественным соотношением, а также гетерогенным характером образующихся вулканизационных структур, так как резины с меньшим содержанием вулканизирующих агентов (аминосоединений) в присутствии оксидов металлов оказались более химически стойкими, чем контрольные.

Здесь имеет место совулканизация модификатора с матрицей пластика и смешиваемой резиновой смеси с помощью вулканизирующих систем (бифургин и СИМ + оксиды металлов).

Таким образом, на основании полученных результатов исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Метод термомеханохимической модификации имеет первостепенное значение для получения модифицированного пластика из отходов резин на основе фторэластомеров.

2. Термомеханохимическая модификация отходов резин позволяет получать эластомерный композиционный материал с высокой степенью молекулярной однородности.

3. Выявлена целесообразность совмещения процесса термомеханодеструктивной обработки с физико-химической модификацией получаемого пластика в присутствии доступных модифицирующих (пластифицирующих) добавок.

4. Установлено существенное улучшение технологических характеристик модифицированного пластика и композиций с его содержанием, а также высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств.

5. Производственные и эксплуатационные испытания показали существенные преимущества модифицированного термопластика по сравнению с тонкоизмельченным вулканизатом и немодифицированным регенератом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология: Пер. с англ. / Ред. А.А. Берлина и Ю.Л. Морозова. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. — 768 с.
2. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых из-

делий. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.

3. Дроздовский В.Ф. Получение измельченных вулканизатов // Каучук и резина. - 1997. — № 5. — С.44-50.

4. Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю., Несиоловская Т.И. Основные направления использования измельченных вулканизатов // Каучук и резина. - 1994. - № 4. — С.26-46.

5. Ващенко Ю.Н. Модифицирующе-регенерирующие составы при переработке отходов резиновой промышленности // Производство и использование эластомеров. — 1999. — Вып. 5. — С.22-27.

6. Голубов О.Г., Новиков И.М. Стан та перспективи розвитку хімічного комплексу України // Хімічна промисловість України. — 1998. — № 4. — С.6-12.

7. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. — М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. — 384 с.

8. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры — М.: Химия, 1988. — 240 с.

9. Удод А.Н., Семенов Г.Д., Хорольский М.С. Свойства резин на основе фторэластомеров, содержащих измельченный вулканизат и модифицированные регенераты / Механика эластомеров-2005: Тез. докл. VI Международного симпозиума. — Днепропетровск. — 2005. — С.60-61.

10. Влияние температуры вулканизации резиновой смеси на основе СКФ-32 на свойства получаемого из резины регенерата / А.А. Донцов, В.П. Квардашов, А.М. Буканов, Ю.В. Кукушкин // Каучук и резина. — 1978. — № 5. — С.13-16.

11. Использование больших количеств регенерата в смесях на основе фторкаучука СКФ-32 / А.А. Донцов, В.П. Квардашов, Ю.В. Кукушкин, Н.Н. Паношкина // Производство шин, РТИ и АТИ. — 1979. — № 6. — С.7-9.

12. Семенов Г.Д. Свойства резин на основе фторэластомеров с модифицированным регенератом // Химическая промышленность Украины. — 2001. — № 3. — С.21-24.

13. Семенов Г.Д., Удод А.Н., Хорольский М.С. Модификация регенерата из отходов резин на основе фторэластомеров // Вопр. химии и хим. технологии. — 2004. — № 5. — С.159-161.

14. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. — 504 с.

15. Промышленные фторорганические продукты: Справочник / Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. — Л.: Химия, 1990. — 464 с.

16. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. — М.: Химия, 1978. — 288 с.

17. Махлис Ф.А. Радиационная химия эластомеров. — М.: Атомиздат, 1976. — 57 с.

18. Семенов Г.Д., Блох Г.А., Евчик В.С. Повышение химической стойкости резин на основе фторкаучуков // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. — 1981. — XXIV, Вып.3. — С.348-351.

Поступила в редакцию 29.05.2012