

ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА

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

Проведена оценка эффективности использования измельченного вулканизата, обработанного эфирами жирных кислот (ЭЖК), которые получены на основе сырья растительного и животного происхождения, в составе резиновых смесей различного назначения. Проанализировано действия эфиров жирных кислот в процессах обработки резиновой крошки и определена зависимость комплекса свойств эластомерных материалов в зависимости от типа исходного сырья для синтеза ЭЖК, а также количества используемого измельченного вулканизата.

Проблема утилизации резиновых отходов остается актуальной, несмотря на совершенствования технологии производства новых изделий и их вторичной переработки [1]. К моменту утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных качеств сама эластомерная матрица претерпевает сравнительно малые структурные изменения, что и обуславливает возможность вторичной переработки разнообразных резиновых изделий [2,3].

Как известно, одним из перспективных направлений использования продуктов измельчения резиновых изделий является создание композиционных эластомерных материалов, содержащих измельченный вулканизат (ИВ) [5,6]. Однако его введение в состав эластомерных композиций приводит к существенному снижению основных физико-механических характеристик. Для устранения этого недостатка целесообразным является поверхностная модификация измельченных вулканизатов. Существует достаточно много сведений о способах такой модификации [7–9]. Однако, на наш взгляд более эффективным является использование модифицирующе-регенерирующих составов [10,11], которые способствуют лучшему совмещению измельченного вулканизата с эластомерной матрицей. Последнее происходит за счет как наличия активных групп на поверхности, так и повышения площади фактического контакта на границе раздела фаз. Повышение площади контакта может быть достигнуто за счет использования веществ, обладающих ярко выраженными поверхностно-активными свойствами за счет снижения энергии взаимодействия на границе раздела эластомерная матрица — измельченный вулканизат. При этом использование ПАВ в процессах механической обработки измельченного вулканизата, например, на валковом оборудовании приводит к дополнительному доизмельчению материала и более рав-

номерному распределению полученного продукта в эластомерной матрице. С этой целью предлагается использовать диизоцианаты, кубовые остатки ректификации глицидиловых эфиров [10]. Для улучшения технологических свойств ИВ используют пластификаторы, например, на основе талового масла, его производные [11,12].

Целью настоящей работы явилось изучение возможности применения для обработки поверхности измельченного вулканизата поверхностно-активных веществ, полученных на основе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения.

В качестве объектов исследования выбран общешинный измельченный вулканизат с размером частиц до 5 мм.

Для обработки поверхности измельченного вулканизата изучены эфиры жирных кислот (ЭЖК). ЭЖК синтезировали на кафедре ХТВМС ГВУЗ УГХТУ под руководством О.В. Червакова реакцией переэтерификации растительных масел различной природы спиртами в присутствии щелочного катализатора.

Эфиры карбоновых кислот обычно используются в эластомерных композициях в качестве пластификаторов. Применение нашли в основном сложные эфиры [13]. Известно использование эфиров жирных кислот таких, как: стеариновая или олеиновая, а также на основе талового масла в качестве компонентов вулканизирующей группы, в основном, как активаторов серной вулканизации [14,15].

Поэтому представлял интерес изучить эфиры жирных кислот, полученные на основе растительных масел, в качестве компонентов полифункционального действия при обработке поверхности измельченного вулканизата.

Модификацию поверхности ИВ осуществля-

ли на валковом оборудовании при температуре валков 60°C и зазоре 1 мм. Измельченный вулканизат за время обработки принимает вид однородной массы. Перед применением модифицированный вулканизат подвергался вылежке при 25°C в течение 24 ч.

Действие модифицированного измельченного вулканизата изучено в составе модельных резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-3, СКД и СКМС-30 АРКМ-15.

С целью выбора оптимальных типов эфиров жирных кислот (ЭЖК) рассмотрена обработка ИВ производными пальмового масла: метиловым, этиловым, пропиловым и бутиловым эфирами. В состав пальмового масла входят как ненасыщенные жирные кислоты (олеиновая (16–19)%, линолевая (1–2)%, так и насыщенные (миристиновая (14–17)%, лауриновая (46–52)% и др. Характеристика полученных ЭЖК представлена в табл. 1.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства модельных композиций, содержащих 25 мас.ч. обработанного измельченного вулканизата (фракция до 5 мм) на 100 мас.ч. каучука. Для сравнения был взят измельченный вулкани-

зат с размером частиц 0,8 мм.

Таблица 1

Характеристика эфиров, полученных на основе пальмового масла

Показатели	Тип спирта, для получения эфиров			
	Метанол	Этанол	Пропанол	Бутанол
Кислотное число, мгКОН/г	1,22	1,45	1,50	2,10
Температура плавления, °С	14,0	15,0	16,8	15,9

Анализ результатов показал принципиальную возможность использования ЭЖК для обработки поверхности измельченных вулканизатов: по сравнению с необработанным ИВ введение модифицированного ИВ позволяет повысить прочностные свойства композиции в среднем на 45%. Следует отметить, что все типы эфиров показывают положительные результаты, но более эффективными оказались метиловые и этиловые ЭЖК. Последнее, вероятно, связано с их лучшей совместимостью с каучуковой матрицей [15].

Положительный эффект, полученный при

Таблица 2

Свойства модельных эластомерных композиций, содержащих 25 мас.ч. измельченного вулканизата, обработанного эфирами жирных кислот(на основе пальмового масла)

Наименование показателей	Без ИВ	Тип эфира жирных кислот для обработки ИВ					
		–	Метиловый	Этиловый	Пропиловый	Бутиловый	
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	6,1	5,8	7,0	7,7	8,0	8,0	
Условная прочность при растяжении, МПа	15,5	7,6	12,3	12,2	11,9	11,2	
Изменение условной прочности после старения при 100°C, % на протяжении:	24 ч	-13	-12	-10	-10	-12	-12
	48 ч	-15	-18	-15	-16	-16	-14
	72 ч	-22	-22	-20	-19	-18	-20
Относительное удлинение при разрыве, %	550	380	540	530	480	480	
Изменение относительного удлинения после старения при 100°C, % на протяжении:	24 ч	-28	-25	-25	-23	-31	-30
	48 ч	-35	-29	-30	-36	-40	-39
	72 ч	-48	-46	-40	-44	-50	-50

Таблица 3

Свойства протекторных резин, содержащих 30 мас.ч. измельченного вулканизата, обработанного эфирами жирных кислот(на основе пальмового жира)

Наименование показателей	Без ИВ	Тип эфира жирных кислот для обработки ИВ				Регенерат РШТН
		–	Метиловый	Этиловый	Пропиловый	
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	8,1	8,2	7,8	7,7	7,5	7,6
Условная прочность при растяжении, МПа	16,5	10,6	12,9	12,7	13,39	11,9
Изменение условной прочности после старения при 100°C на протяжении 24 ч, %	-10	-12	-10	-10	-12	-15
Относительное удлинение при разрыве	450	370	480	470	470	475
Изменение относительного удлинения после старения при 100°C на протяжении 24 ч, %	-30	-25	-29	-31	-30	-31
Твердость по Шору А, ед	73	72	70	71	71	70
Эластичность, %	18	16	20	20	20	18
Сопrotивление раздиру, кН/м	47	47,5	46,2	45,8	47,0	49,3
Износостойкость, м ³ /ТДж	93,2	91,5	88,3	82,6	82,9	89,2

изучении модельных композиций, подтвержден при анализе комплекса свойств резиновых смесей промышленного назначения, например, для изготовления беговой части протектора грузовых шин (табл. 3). Для сравнения рассмотрено влияние на свойства вулканизатов термомеханического регенерата марки РШТН. Результаты испытаний показали, что по комплексу свойств резины, содержащие опытный измельченный вулканизат, приближаются по свойствам к регенератосодержащим резинам.

С целью изучения возможности применения различных продуктов растительного и животного происхождения, проведена оценка свойств эластомерных композиций, которые содержали измельченный вулканизат, обработанный метиловыми эфирами жирных кислот (МЭЖК). Выбор таких соединений обусловлен, во-первых, простотой синтеза и возможностью в дальнейшем применения промышленно выпускаемых эфиров, и, во-вто-

рых, более высокой эффективностью действия по сравнению с другими типами.

Для обработки изучены метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), синтезированные на основе различных жиров растительного и животного происхождения [16], характеристика которых приведена в табл. 4.

Обработанный измельченный вулканизат (фракции до 5 мм) вводили в состав резиновых смесей в количествах от 25 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Для сравнения, как и в предыдущих случаях, рассмотрено влияние необработанного ИВ с размером частиц до 0,8 мм.

Анализ результатов, представленных на рис. 1 и 2, показывает преимущества обработки МЭЖК измельченного вулканизата по сравнению с необработанным. Видно, что с увеличением количества модифицированного ИВ повышается эффективность его использования. Это характерно для всех типов МЭЖК. При содержании 25 и

Таблица 4

Характеристика метиловых эфиров жирных кислот [16]

Показатели	Сырье для синтеза МЭЖК				
	Подсолнечное масло	Рапсовое масло	Соевое масло	Кукурузно-люпиновое масло	Свиной жир
Влажность, %	0,40	0,45	0,50	0,50	0,51
Кислотное число, мгКОН/г	0,33	0,30	0,28	0,40	0,36
Йодное число, гJ ₂ /100г	114,8	104,9	110,7	108,5	30,2

Таблица 5

Свойства эластомерных композиций для обкладки конвейерных лент общего назначения (класс Б), содержащих 25 мас.ч. измельченного вулканизата

Наименование показателей	Без ИВ	Тип сырья для получения МЭЖК для обработки ИВ					
		–	Подсолнечное масло	Рапсовое масло	Соевое масло	Кукурузно-люпиновое масло	Свиной жир
Реометрические характеристики при 155 ⁰ С:							
минимальный крутящий момент, дН м	15,52	15,06	15,57	15,12	15,62	15,28	15,24
максимальный крутящий момент, дН м	45,28	44,19	49,27	46,98	49,97	50,44	48,92
время начала вулканизации, мин	1,27	1,28	1,28	1,23	1,25	1,25	1,25
оптимальное время вулканизации, мин	3,20	3,10	3,20	3,11	3,52	3,59	3,36
скорость вулканизации, мин ⁻¹	51,81	54,9	52,12	53,19	44,05	42,74	47,39
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,1	9,5	8,9	9,1	9,1	9,2	9,3
Условная прочность при растяжении, МПа	17,2	13,8	15,6	16,9	15,4	16,9	16,2
Изменение условной прочности после старения при 100 ⁰ С на протяжении 24 ч, %	-15	-14	-10	-10	-12	-11	-10
Относительное удлинение при разрыве, %	550	440	445	480	480	470	450
Изменение относительного удлинения после старения при 100 ⁰ С на протяжении 24 ч, %	-40	-30	-28	-30	-31	-28	-27
Сопротивление раздиру, кН/м	66,5	67,3	78,5	75,4	73,2	73,5	79,6
Износостойкость, м ³ /ТДж	115,3	112,8	110,6	111,3	108,6	111,9	108,9

50 мас.ч. действия изученных добавок практически одинаковая, а при введении 100 мас.ч. обработанного ИВ — наибольший положительный эффект получен для эфиров на основе подсолнечного масла и свиного жира. Изучение характера изменения усталостной выносливости от типа обработанного ИВ и его количества показывает, что его введение повышает усталостную выносливость вулканизатов. При этом наблюдается экстремальная зависимость данного показателя от содержания обработанного измельченного вулканизата с максимумом при 25 мас.ч. Такое поведение обработанного МЭЖК измельченного вулканизата в эластомерных композициях может быть обусловлено, вероятно, действием эфиров жирных кислот, находящихся на поверхности частиц ИВ, как пластифицирующих добавок.

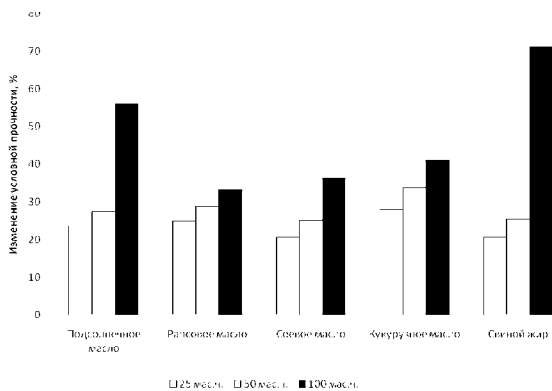


Рис. 1. Изменение условной прочности протекторных резин (%), содержащих обработанный МЭЖК измельченный вулканизат по сравнению с резиной, содержащей необработанный ИВ

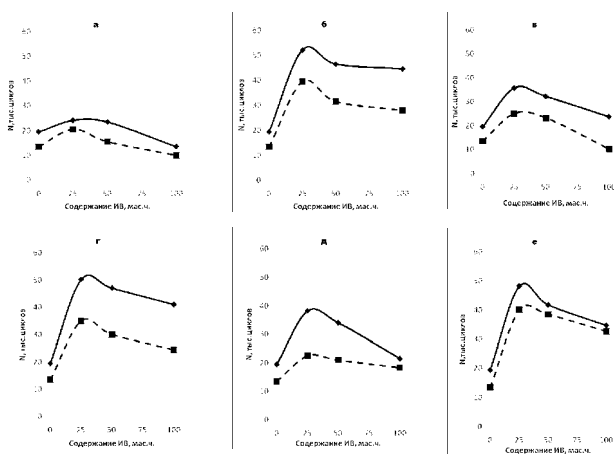


Рис. 2. Усталостная выносливость (N) протекторных резин, содержащих измельченный вулканизат: а — ИВ без обработки; б, в, г, д, е — ИВ обработанный МЭЖК на основе подсолнечного, рапсового, соевого, кукурузного масла и свиного жира соответственно. — при 25°C; - - - после теплового старения при 100°C на протяжении 48 ч

Целесообразность обработки поверхности измельченного вулканизата изученными соединениями подтверждается также изучением комплекса свойств эластомерных композиций, предназначенных для изготовления обкладки конвейерных лент общего назначения (табл. 5). Анализ реометрических данных показывает, что применение обработанного ИВ в данном типе резиновых смесей не оказывает отрицательного влияния на временные параметры процесса вулканизации. Это является важным, так как при использовании таких композиций в промышленности не меняются технологические параметры процессов изготовления изделий. В то же время, повышение значения максимального момента может свидетельствовать об увеличении степени поперечного сшивания, что может быть обусловлено действием МЭЖК как активаторов процесса вулканизации карбоцепных ненасыщенных эластомеров по аналогии с процессами, описанными в [15].

Таким образом, изучена возможность обработки поверхности измельченного вулканизата эфирами жирных кислот, полученных на основе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения. Показана целесообразность применения обработанного данными соединениями ИВ в составе эластомерных композиций различного назначения. Полученные результаты позволяют рекомендовать данные соединения для более широких испытаний модифицированного измельченного вулканизата, в том числе и в условиях предприятий отрасли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микulyонок І.О. Основні методи використання гумовмісних відходів // Хімічна промисловість України. — 2001. — № 5. — С.53-58.
2. Шаховец С.Е. Комплексная регулируемая механо-термохимическая регенерация шинных отходов и технология производства изделий на их основе: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.17.06 / Санкт-Петербург, 2009. — 42 с.
3. Former C., Osen E. Stand and perspectives des gummi recyclings // Kautsch. und Gummi Kunstst. — 2003. — Vol.56. — № 3. — С.81-89.
4. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. — Л.: Химия, 1986. — 252 с.
5. Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю., Несиоловская Т.И. Основные направления использования измельченных вулканизатов // Каучук и резина. — 1994. — № 4. — С.26-46.
6. Изюмова В.И. Модификация поверхности измельченных вулканизатов и ее роль в формировании структуры и свойств композиций каучук-измельченный вулканизат. Автореф. дис...канд. техн. наук.: 05.17.12 / ЯПИ. — Ярославль, 1983. — 27 с.
7. Пат. 756869 Австралия, МПК С 08 С 019/22.

Surface modification of vulcanized rubber objects. / Wu Dong Yang, Li Sheng, Betsman S.; Commonwealth Scientific and Ind. Reseach Organisation. — № 200028965; Заявл. 08.03.2001; Опубл. 23.01.2003. — 5 с.

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

9. Розробка модифікувально-регенерувальних складів для обробки гумової крихти / Ю.М. Ващенко, В.І. Овчаров, І.А. Сірченко, Т.В. Ващенко // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 6. — С.55-57.

10. Мусина Л.Н., Куценко Т.В. Химическая модификация резиновой крошки продукта бародеструкционной переработки изношенных шин // Экологические проблемы Западного Урала. — Пермь. Изд-во Пермского гос. техн. ун-та. — 2001. — С.39-40.

11. Применение пектола Л при регенерации резины / В.Н. Михайловская, Г.Н. Зачесова, Ж.В. Перлина, Т.В. Тихонова // Гидролиз. и лесохим. промышленность. — 1985. — № 4. — С.7-8.

12. Метод использования низкодисперсного вулкани-

зата в резинах для РТИ / Р.Ш. Френкель, Т.И. Кириллова, Ю.П. Смирнов, С.П. Карпов // Промышленность СК, шин и РТИ. — 1989. — № 7. — С.18-19.

13. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. — М.: Химия, 1986. — 216 с.

14. Соловьев И.В., Панкратов В.А., Соловьев И.В. Моделирование локальной динамики стеариновой и олеиновой кислот и их метиловых эфиров // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. — 2004. — Т.47. — № 6. — С.26-27.

15. Соловьев И.В., Панкратов В.А., Соловьев М.Е. Олеохимикаты как ингредиенты резин и резиновых смесей // Физико-химия процессов переработки полимеров: Тез. докладов III Всероссийской научной конф. — Иваново, 2006. — С.56

16. Новые пластификаторы на основе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения / Черваков О., Копитон В., Дука К., Касилова Д., Лисенко Т. // Хімія та сучасні технології: Тези доп. V міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (2011р.). — Дніпропетровськ. — 2011. — С.201.

Поступила в редакцию 29.05.2012