

О. А. ФУРСА, Т. В. ВАЩЕНКО, Ю. Н. ВАЩЕНКО

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРАМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА В КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ РЕЗИНОВОЙ ОБУВИ

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

Проведена оценка эффективности использования измельченного вулканизата, обработанного растворами азотсодержащих веществ, в резиновых смесях для производства обуви, в частности, рабочих сапог. Выбраны оптимальные условия обработки резиновой крошки, полученной измельчением производственных отходов, и показана целесообразность применения данного типа материалов в композициях для изготовления элементов резиновой обуви.

Рациональное и экономное использование материальных и энергетических ресурсов, а также защита окружающей среды от загрязнений были всегда и являются сегодня приоритетными направлениями в развитии экономики Украины. А для этого необходимо не только уменьшать количество отходов, но и разрабатывать и изучать процессы их повторного использования. И в этом отношении показательной является проблема использования отходов производства и потребления изношенных шин и резинотехнических изделий [1].

Одним из широко применяемых в настоящее время методов рециклинга изношенных шин и РТИ является их измельчение и последующее использование продуктов измельчения в различных областях [2].

Одним из перспективных направлений использования продуктов измельчения резиновых изделий является создание композиционных эластомерных материалов, содержащих измельченный вулканизат (ИВ) [3–5]. Но добавление резиновой крошки или измельченного вулканизата в состав таких материалов приводит к существенному снижению их основных физико-механических характеристик, в основном, прочностных. Это обусловлено слабым взаимодействием на межфазной границе между эластомерной матрицей и вулканизованной поверхностью, особенно при использовании ИВ с размером частиц более 0,8 мм, а также появлением локальных перенапряжений в системе, которое ускоряет процессы разрушения, как при статическом, так и динамическом нагружении.

Для устранения этого недостатка целесообразно проводить модификацию измельченных вулканизатов, которая способствует повышению реакционной способности поверхности и усилению взаимодействия на межфазной границе [6–8].

В работах, проводимых на кафедре ХТПЭ ГВУЗ УГХТУ, установлена принципиальная возможность повышения качества эластомерных материалов за счет обработки поверхности ИВ различными активными соединениями, в том числе композициями на основе аминоксодержащих соединений, фенолформальдегидных смол, в том числе и в виде водных дисперсий [9–11]. Показана перспективность совместной обработки измельченного вулканизата водными растворами аминоксодержащих веществ и композитами на основе смол [12,13] для использования его в составе резиновых смесей при изготовлении элементов шин и резинотехнических изделий.

Целью настоящей работы явилась оценка влияния обработанного таким образом ИВ в составе материалов, используемых при производстве резиновой обуви, в частности, сапог специальных, выпускаемых в соответствии с ГОСТ 12.4.072-79 «Сапоги специальные резиновые формовые, защищающие от воды, нефтяных масел и механических воздействий».

Технологический процесс изготовления резиновой обуви предусматривает использование эластичных дорнов для формирования внутренней полости изделия [14]. По окончании срока службы дорнов они подвергаются рециклингу — измельчению. Продукты их измельчения также могут быть использованы при производстве основной продукции. Исходя из этого, для исследования выбран ИВ с размером частиц до 5 мм, полученный измельчением как эластичных дорнов, так и отбракованных резиновых изделий. Измельченный вулканизат, который использовали в работе, соответствовал ТУ У 6-25521987.010.2000 и ТУУ25.1-34019297-002:2010.

Основываясь на ранее полученных результа-

тах [12], измельченный вулканизат первоначально обрабатывали 5% водными растворами, содержащими моно- (МЭА), ди- (ДЭА) и триэтанол-амины (ТЭА) при различных условиях: при 25°C, при 100°C и давлении 0,1 МПа, а также при повышенном давлении до 0,3 МПа. После первой стадии обработки и сушки в естественных условиях обработанный растворами ИВ дорабатывали на валковом оборудовании с использованием ранее изученного аминофенольного композита АФК [15].

С целью расширения ассортимента добавок, вводимых на первом этапе обработки, предложено использовать также полимерные четвертичные аммониевые соли (ПЧАС). ПЧАС нашли довольно широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности, их используют как компонент вулканизирующих систем для резиновых смесей на основе ненасыщенных карбоцепных каучуков, в основном в качестве активатора, как агент для модификации поверхности минеральных наполнителей [16]. Известна также попытка индивидуального применения ПЧАС для обработки поверхности резиновой крошки [17].

Кроме этого, ранее проведенные другими авторами [18] исследования показали, что ПЧАС менее токсичны по сравнению с другими соединениями аммониевого ряда, они легко синтезируются и могут иметь различную структуру в зависимости от исходного сырья. Существенным преимуществом этих солей является возможность получения их из растительного сырья [19].

Для оценки влияния ИВ различной обработки на свойства резиновых смесей, первоначально изучены модельные композиции на основе комбинации натурального и бутадиен-стирольных каучуков. Результаты изучения упруго-прочностных свойств, представленные на рис. 1, позволили определить условия обработки модификаторами из-

мельченного вулканизата, при которых его добавление к резиновым смесям максимально увеличивает показатели, по сравнению с необработанным ИВ.

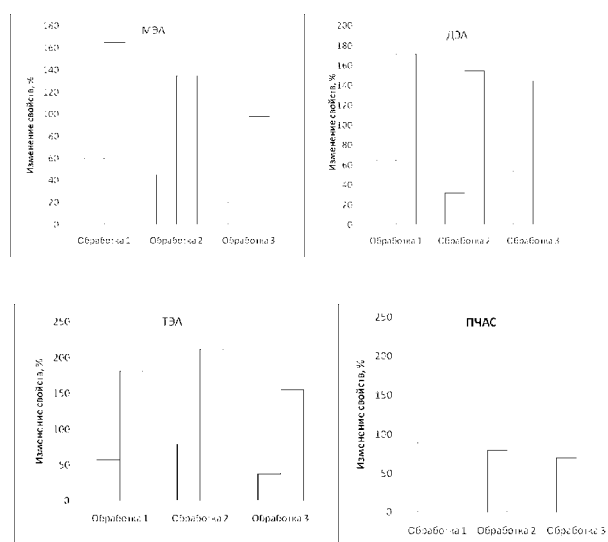


Рис. 1. Изменение условной прочности при растяжении модельных резин на основе комбинации каучуков НК и СКМС-30 АРКМ-15, содержащих 50 мас.ч. обработанного водными растворами измельченного вулканизата по сравнению с резиной, содержащий необработанный ИВ:

■ — при 25°C; ■ — после старения 100°C×48 ч; обработка 1 — выдержка ИВ с модификаторами при 25°C в течение 24 ч; обработка 2 — выдержка ИВ с модификаторами при 100°C в течение 30 мин; обработка 3 — кипячение ИВ с модификаторами при давлении 0,3 МПа в течение 30 мин

Основываясь на этих результатах, исследованы свойства резиновых композиций, которые применяются для производства носка сапог. Для снижения энергопотребления рекомендовано про-

Таблица 1

Свойства эластомерных композиций для производства носка резиновой обуви, содержащих 50 мас. ч. ИВ, обработанного 5%-ми растворами модификаторов

Показатели	Без добавок	ИВ без обработки	Тип модификатора			
			МЭА	ДЭА	ТЭА	ПЧАС
Реометрические характеристики при 155°C:						
минимальный крутящий момент, дН·м	25,3	32,2	28,5	29,2	29,3	28,2
максимальный крутящий момент, дН·м	80,4	70,1	76,2	75,5	75,0	76,0
время начала вулканизации, мин	1,29	1,32	1,41	1,44	1,46	1,42
оптимальное время вулканизации, мин	2,35	2,24	2,42	2,59	2,60	2,55
скорость вулканизации, мин ⁻¹	27,47	28,09	26,11	24,81	24,63	25,19
Сопrotивление подвулканизации по Муни при 120°C, мин	17,1	16,5	16,0	20,8	21,5	18,5
Скорость подвулканизации, мин	5,12	2,50	4,50	3,34	4,10	3,70
Условная прочность при растяжении, МПа: при 25°C						
изменение после старения при 100°C в течение 24 ч, %	14,8	7,9	11,8	12,6	11,3	13,2
Относительное удлинение, %: при 25°C						
изменение после старения при 100°C в течение 24 ч, %	370	300	355	355	340	360
Число узлов вулканизационной сетки (по деформационным свойствам)/см ³ , 10 ⁻¹⁹						
	4,9	4,0	4,3	4,4	4,3	4,5
Энергия разрушения Н/мм ²						
	3048	910	1560	1574	1480	1725

водить предварительную обработку поверхности резиновой крошки при температурах $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Результаты исследований свойств данного типа резин представлены в табл. 1.

Анализ результатов показывает целесообразность добавления 50 мас.ч. обработанного измельченного вулканизата с точки зрения как вулканизационных характеристик резиновых смесей, так и физико-механических свойств резин.

Обработка поверхности позволяет также повысить энергию разрыва вулканизатов, что может свидетельствовать об усилении уровня межфазного взаимодействия на границе раздела эластомерная матрица — измельченный вулканизат. Об усилении уровня взаимодействия свидетельствует также возрастание количества узлов сетки, которые определены по методике [20] исходя из деформационных свойств эластомерных композиций.

Сравнение действия различных модификаторов позволяет расположить их в следующий ряд по эффективности использования:



Ранее было показано, что при обработке поверхности измельченного вулканизата растворами этаноламинов вторым компонентом может выступать не только аминифенольный композит АФК, но также и смола Фенодон S, которая получена на основе продуктов, образующихся при производстве фенола [21]. Представляло интерес сравнить действия этих двух смол при обработке ИВ поличетвертичными аммониевыми солями. Данные, представленные на рис. 2, показывают принципиальную возможность применения этих смол в процессе обработки поверхности измельченного вулканизата, но несколько более эффективным является все же композит АФК.

Полученные результаты позволили применить в условиях предприятий по выпуску резиновой обуви, в частности ООО «Эластомир» (г. Горловка), технологический процесс обработки

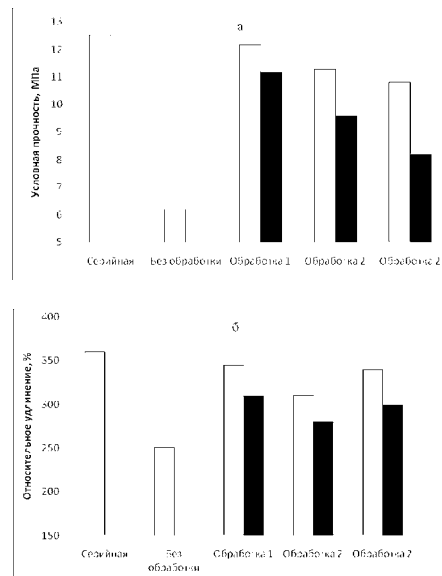


Рис. 2. Условная прочность при растяжении (а) и относительное удлинение при разрыве (б) композиций для производства носка резиновой обуви, содержащих 50 мас.ч. обработанного ПЧАС измельченного вулканизата в присутствии различных смол:

- — обработка с использованием композита АФК;
- — обработка с использованием смолы Фенодон S;
- обработка 1 — выдержка ИВ с модификаторами при 25°C в течение 24 ч; обработка 2 — выдержка ИВ с модификаторами при 100°C в течение 30 мин; обработка 3 — кипячение ИВ с модификаторами при давлении 0,3 МПа в течение 30 мин

отходов производства для использования их при выпуске товарной продукции. Результаты опробования предложенной технологии обработки измельченных резиновых отходов водными растворами аминоксодержащих соединений и фенолформальдегидных смол свидетельствуют о получении эластомерных материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям (табл. 2).

Таким образом, показана возможность совместной обработки растворами аминоксодержащих веществ и смоляных композитов поверхности из-

Таблица 2

Свойства обувных резин, содержащих обработанный измельченный вулканизат

Показатель	Для изготовления подошвы сапога		Для изготовления голенища сапога	
	серийная	с обработанным ИВ	серийная	с обработанным ИВ
Пластичность, ед	0,30	0,28	0,32	0,30
Вязкость по Муни при 120°C , ед.	78	80	88	89
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	5,6	5,8	11,9	11,6
Условная прочность при растяжении, МПа: при 25°C после старения при 120°C в течение 24 ч	14,9	13,8	13,8	12,8
Относительное удлинение при разрыве, %: при 25°C после старения при 120°C в течение 24 ч	510	485	375	380
Твердость по Шору А, ед.	67	68	60	60
Износостойкость, $\text{м}^3/\text{ТДж}$	136,91	117,15	—	—

мельченного вулканизата для использования его в эластомерных композициях, применяемых в производстве обуви.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
2. Мікульюнок І.О. Основні методи використання гумовмісних відходів // Хімічна промисловість України. — 2001. — № 5. — С.53-58.
3. Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю., Несиоловская Т.И. Основные направления использования измельченных вулканизатов // Каучук и резина. — 1994. — № 4. — С.26-46.
4. Mynre Marvin, Mac Killop Duncan A. Rubber recycling // Rubber Chemistry and Technology. — 2002. — Т.5. — № 3. — Р.429-474.
5. Метод использования низкодисперсного вулканизата 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.
6. Модификация резиновой крошки / Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В. и др // Высокомолекулярное соединение. — Серия А. — 2003. — Т.46. — № 6. — С.912-920.
7. Влияние модифицирующих добавок на измельчение дробленой резины амортизованных шин упругодеформационным методом / Павловский Л.Л., Каменщиков А.И., Чайкун А.П. и др. // Производство и использование эластомеров. — 1990. — № 3. — С.20-22.
8. Об эффективности модификации резинового порошка эпоксилированными олигодиенами / В.И. Изюмова, Н.Д. Захаров, А.М. Шах-Пароньянц, Н.А. Кошель // Каучук и резина. — 1983. — № 10. — С.16-19.
9. Пути рационального использования резиновой крошки, образующейся при шероховке автопокрышек / Ю.Н. Ващенко, В.В. Вахненко, Ю.И. Захаров, З.В. Онищенко // Каучук и резина. — 1992. — № 5. — С.11-14.
10. Застосування композитів на основі фенолформальдегідних смол для обробки поверхні подрібненого вулканизату / Л.С. Голуб, Ю.І. Захаров, Т.В. Данилейко, Ю.М. Ващенко // Вопр. химии и хим. технологии. — 2004. — № 4. — С.120-123.
11. Розробка модифікувально-регенерувальних складів для оброблення гумової крихти / Ю.М. Ващенко, В.І. Овчаров, І.А. Сірченко, Т.В. Ващенко // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 6. — С.55-57.
12. Грицак О.А., Захаров Ю.І., Ващенко Ю.М. Влияние способов обработки измельченного вулканизата на свойства эластомерных композиций // Вопр. химии и хим. технологии. — 2008. — № 6. — С.46-50.
13. Ефективність застосування подрібненого вулканизату в еластомерних композиціях з урахуванням адсорбції модифікуючих речовин на його поверхні / Голуб Л.С., Грицак О.О., Ніколенко М.В., Хомюк В.І., Ващенко Ю.М. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 1. — С.93-96.
14. Технология резиновых изделий / Ю.О. Аверко-Антонович, Ю.Р. Эбич, Н.А. Охтина, Р.Я. Омельченко. — М.: Химия, 1991. — 352 с.
15. Голуб Л.С., Ващенко Ю.М. Вивчення властивостей промислових еластомерних матеріалів, які містять подрібнений вулканизат // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 1. — С.93-96.
16. Бурмистр М.В., Сухая И.В., Овчаров В.І. Влияние полчетвертичных аммониевых солей на свойства эластомерных композиций // Вопр. химии и хим. технологии. — 2000. — № 2. — С.107-112.
17. Исследование влияния четвертичных аммониевых солей на комплекс свойств композиций из СКИ-3 / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Блох Г.А. и др. // Химия и химическая технология. — 1983. — Т.26. — Вып.5. — С.609-612.
18. Бурмистр М.В., Сухая И.В. Применение полчетвертичных аммониевых солей при создании резин с использованием измельченных вулканизатов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2000. — № 4. — С.78-81.
19. Четвертичные аммониевые соли из сырья растительного происхождения как активаторов вулканизации 1,4-полиизопрена / Овчаров В.И., Соколова Л.А., Матяс О.П. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 4. — С.93-98.
20. Полімерні суміші та композити / Н.М. Євдокименко, М.В. Бурмістр, Ю.М. Ващенко, Ю.Л. Котов. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. — 232 с.
21. Грицак О.А., Глебов А.С., Ващенко Ю.Н. Исследование свойств нового модификатора для поверхностной обработки измельченного вулканизата // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 3. — С.79-82.

Поступила в редакцию 29.05.2012