

Л.С. Голуб, Ю.М. Ващенко, К.С. Голуб

АНАЛІЗ ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКАТОРІВ НА ОСНОВІ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ДЛЯ ОБРОБЛЕННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Виконано аналіз впливу композитів на основі фенолоформальдегідних смол на ефективність оброблення поверхні подрібненого вулканізату та визначено їх оптимальний вміст. Показана можливість підвищення ефективності обробки при застосуванні модифікуючих систем на основі фенолоформальдегідних смол разом з ароматичними амінами та дисульфідами. Вивчені властивості гум з модифікованим подрібненим вулканізатом. Досліджена можливість застосування модифікованої гумової крихти з термоеластопластом ДСТ-30р та поліпропіленом. Показана доцільність створення композиційних матеріалів на основі поліпропілену та модифікованого подрібненого вулканізату.

Проблема економії природних ресурсів за рахунок використання вторинних матеріалів набуває з кожним роком все більшого як економічного, так і екологічного значення. Актуальність проблеми зростає також через постійне зростання обсягу промислового випуску гумових виробів та пов'язаним з цим збільшенням кількості відходів їх виробництва та споживання [1]. На початку ХХІ століття небезпека забруднення навколишнього середовища стала однією з глобальних проблем людства. Основою цієї проблеми є проблема використання відходів виробництва і споживання. Найбільш гостро ця проблема стоїть у великих містах і промислово розвинених регіонах [2,3]. У гумовій промисловості це проблема перероблення відходів виробництва шин і гумо-технічних виробів (ГТВ), а також проблема утилізації гумових виробів, що вийшли з експлуатації, зокрема зношених шин. Зношені шини займають найбільший обсяг серед гумових виробів, що вийшли з експлуатації [4]. В Україні щорічно виходить з експлуатації більш 150 тис. тонн шин, а з обліком накопичених в автогосподарствах великогабаритних і надвеликогабаритних шин, переробці підлягає близько 230 тис. тонн шин у рік. Перероблення і вторинне використання шин, що вийшли з експлуатації надзвичайно актуальна для України, як і для більшості розвинутих країн, і має велике екологічне й економічне значення [5,6].

Утилізація шин розвивається в таких напрямках:

- піроліз;
- подрібнення шин механічним способом при температурах навколишнього середовища та з застосуванням глибокого охолодження на одній з стадій подрібнення, при цьому як холодоагент

використовують рідкий Нітроген або охолоджене повітря;

- відновлення зношених протекторів для вторинного їх використання;
- термічна деструкція шин в різних середовищах;
- перероблення шин з використанням озону;
- перероблення подрібнених шин з застосуванням мікрохвильової техніки.

В останні роки піроліз одержав найбільшого поширення [7]. Завдяки піролізу, по-перше, утилізуються відпрацьовані вироби, а по-друге — одержуються вторинні енергоресурси, до яких належать газ та піролізна рідина. З літературних джерел відомо багато способів ефективного використання піролізної рідини [8]. Але, при цьому піроліз потребує значних витрат на природоохоронні заходи.

Найбільш розповсюдженим методом, що дозволяє переробляти і використовувати стару гуму є регенерація з подальшим одержанням подрібненого вулканізату (ПВ). При використанні ПВ в еластомерних композиціях скорочуються витрати праці і електроенергії на виготовлення гумових сумішей. ПВ позитивно впливає на деякі властивості гум, що визначають працездатність і довговічність готових виробів.

Оброблення поверхні ПВ активними добавками дозволяє підвищити рівень властивостей гум, однак до цього часу застосування ПВ обмежене. Тому розробка якісних еластомерних композиційних матеріалів, що містять ПВ, та ефективних модифікуючих систем для оброблення його поверхні є важливими у вирішенні проблеми використання відходів гумового виробництва та амор-

тизованих гумових виробів.

Відомо, що для покращення властивостей еластомерних матеріалів перспективним є попереднє оброблення поверхні подрібненого вулканізату активними речовинами [9–11]. Таке оброблення дозволяє підвищити ступінь сумісності подрібнених вулканізаторів з еластомерною матрицею, що забезпечує збільшення міцності міжфазних шарів і покращення властивостей гум.

Раніше було встановлено, що ефективними речовинами для оброблення поверхні ПВ можуть виступати фенолоформальдегідні олігомери [12,13].

Метою роботи було виконання аналізу результатів з використанням для оброблення поверхні подрібненого вулканізату різних фенолоформальдегідних смол та модифікуючих систем на їх основі.

Попередні результати показали, що для оброблення поверхні ПВ доцільно використовувати сірковмісні фенолформальдегідні олігомери, наприклад, смолу октофор 10S. Враховуючи це, синтезовані композиційні добавки з використанням цієї смоли: композит октофор 3В – з використанням додатково сірки, парафіну та смоли 101 К; композит октофор СМ – з використанням талевої каніфолі.

У роботі застосовано подрібнений вулканізат, одержаний зі зношених покришок та гумотехнічних виробів. Розмір часток для шинного вулканізату – до 3 мм, для вулканізату з ГТВ – до 1 мм. Оброблення подрібненого вулканізату, тобто поверхневу модифікацію, здійснювали на лабораторних вальцях за раніше визначеними режимами [11]. У кінцевому результаті подрібнений вулканізат набуває вид однорідної пластичної плівки.

З метою визначення оптимального вмісту композитів для модифікації поверхні подрібне-

ного вулканізату їх використовували у кількості від 2 до 6 мас.ч на 100 мас.ч. ПВ. Ефективність дії композитів оцінювали при використанні 25 мас.ч. обробленого подрібненого вулканізату у складі гум протекторного типу.

Аналіз результатів фізико-механічних випробувань показав (табл. 1), що кращі властивості мають гуми, які містять ПВ, оброблений 4 мас.ч. композитів октофор 3В та октофор СМ. Видно, що оброблення поверхні підвищує показники гум в порівнянні з використанням необробленого ПВ, особливо після теплового старіння. Треба відзначити, що при такому вмісті модифікаторів густина просторової сітки вулканізаторів, яка оцінена за деформаційними властивостями згідно з [12], наближається до контрольного зразка. Це, вірогідно, забезпечує одержання повноцінних вулканізаторів за рахунок збільшення частки активних зв'язків просторової сітки на межі розділу фаз та їх участі у формуванні вулканізаційних структур.

Вивчення властивостей протекторних гум, які містять ПВ, оброблений різними смолами в оптимальній концентрації показало, що за ефективністю дії дещо кращою є смола Елкан, композити октофор 3В та октофор СМ практично рівнозначні один одному, гірші показники має смола октофор 10S (рисунок).

Підвищення ефективності використання подрібненого вулканізату при обробленні його поверхні композитами з використанням фенолоформальдегідних смол відбувається за рахунок прояву даними композитами поверхневої активності та покращення змочування поверхні ПВ. Це забезпечує, з одного боку, збільшення площі фактичного контакту між фазами, а з другого, до кращого розподілу ПВ в матриці еластомеру. Наявність активних груп в композитах, які можуть впливати на процеси вулканізації, забезпечує

Таблиця 1

Властивості гум протекторного типу, які містять 25 мас.ч. подрібненого вулканізату (розмір до 3 мм), обробленого композиціями октофор 3В та октофор СМ

Показник	Без ПВ	Необроблений ПВ	Вміст модифікатора, мас.ч.		
			2	4	6
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	9,1	8,2	<u>8,8*</u>	<u>8,9</u>	<u>9,0</u>
			8,8	9,0	9,1
Умовна міцність при розтягуванні, МПа: при 25 ⁰ С	17,5	10,3	<u>12,9</u>	<u>14,6</u>	<u>13,5</u>
			12,5	13,9	13,0
			після старіння 100 ⁰ С×48 год	13,3	7,3
			11,3	12,5	10,0
Відносне подовження при розриві, %: при 25 ⁰ С	550	380	<u>465</u>	<u>460</u>	<u>420</u>
			470	460	425
			після старіння 100 ⁰ С×48 год	350	255
			295	305	290
Опір багаторазовому розтягуванню (ε=200%), тис. цикл	20,5	15,5	<u>18,5</u>	<u>19,6</u>	<u>19,0</u>
			17,7	18,8	18,4
Опір роздиранню, кН/м	35	36	<u>38</u>	<u>42</u>	<u>33</u>
			37,5	44	32

Примітка: * – в чисельнику дані по октофор 3В, в знаменнику – по октофор СМ

збільшення щільності вулканізаційної сітки в перехідному шарі, що позитивно позначається на зниженні перенапружень у даній гетерогенній системі та в підвищенню фізико-механічних властивостей гум.

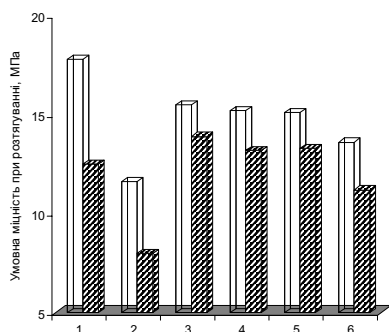


Рис. 1. Міцність протекторних гум, які містять 25 мас.ч. подрібненого шинного вулканізату (розмір до 1 мм), обробленого смолами: 1 – без ПВ; 2 – ПВ без оброблення; 3 – оброблення смолою Елкан; 4 – оброблення композитом октофор 3В; 5 – оброблення композитом октофор СМ; 6 – оброблення смолою октофор 10S

Таким чином, враховуючи техніко-економічні показники, перспективним для оброблення поверхні ПВ є використання композитів октофор 3В та октофор СМ. Треба відзначити, що при вивченні властивостей гум з ПВ, одержаного переробленням ГТВ, ефективність дії композиту октофор 3В дозволяє підвищувати вміст відходів до 90 мас.ч. при збереженні фізико-механічних показників, необхідних для деяких видів формових виробів (табл. 2).

Одним з напрямків використання подрібненого вулканізату є створення композиційних матеріалів з використанням різних полімерів, наприклад: поліетилену, поліпропілену, термоеластопластів, тощо. Рівень властивостей таких матеріалів визначається ступенем взаємодії на міжфазних межах, для його підвищення також застосовують модифікацію поверхні подрібненого вулканізату [14,15].

Беручи до уваги можливість підвищення адгезії модифікованого ПВ з еластомерами, вивчена можливість застосування модифікованого ПВ з термоеластопластом ДСТ-30р та поліпропіленом.

Модифікацію поверхні гумової крихти

здійснювали розробленою композицією з використанням смоли октофор 10S, 101 АМ, сірки та парафіну. Модифікуюча композиція забезпечує підвищення рівня властивостей еластомерних матеріалів, які містять продукти перероблення амортизованих гумових виробів. Встановлено, що кращі фізико-механічні властивості мають гуми, які містять ПВ, оброблений 4 мас.ч. розробленої композиції.

На підставі здійснених досліджень вибрано оптимальний тип композиції у вигляді сплаву, яка дозволяє поліпшити якість еластомерних композицій з подрібненим вулканізатом [16].

Оброблення ПВ з ДСТ виконували на лабораторних вальцях, при цьому використовували як необроблений ПВ, так і ПВ, оброблений розробленою модифікуючою композицією.

Використання ДСТ разом з гумовою крихтою дає можливість утворення при обробленні на вальцях пластичного матеріалу, який може використовуватися у складі композицій покривного призначення, або як добавка до еластомерних матеріалів, що підвищує когезійну міцність матеріалів, їх каркасність.

Одержану композицію подрібненого вулканізату з ДСТ додавали до складу гумових сумішей на основі каучуків СКІ-3 та СКМС-30 АРКМ-15 в кількості 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку.

Результати визначення властивостей гумових композицій наведені в табл. 3 та 4.

Для оцінювання дії дослідних композицій виконували порівняння умовної міцності та відносного подовження з гумовими сумішами без добавок. Також здійснювали оцінювання комплексного показника, який може характеризувати когезійну міцність гумових сумішей. Встановлено, що гума, яка містить комбінацію ПВ+ДСТ, оброблену модифікуючою композицією, має вищий показник когезійної міцності в порівнянні з гумою, яка містить композицію ПВ+ДСТ без оброблення, та контрольною гумою без ПВ.

З наведених даних видно, що міцнісні характеристики дослідних гум підвищуються в порівнянні з необробленим ПВ. Кращі властивості мають гуми при застосуванні 25 мас.ч. композиту ДСТ+ПВ, обробленого модифікуючою композицією. При цьому фізико-механічні показники гум

Таблиця 2

Властивості гум для формових ГТВ, які містять подрібнений вулканізат, оброблений композитом октофор 3В

Показник	Без ПВ	Вміст ПВ, мас.ч.					
		необроблений			модифікований		
		25	45	90	25	45	90
Твердість, ум.од.	60	60	61	64	62	61	61
Умовна міцність при розтязті, МПа: при 25 ⁰ С після старіння 120 ⁰ С×24 год	13,5	9,5	7,2	6,2	11,8	9,8	8,8
	8,2	6,5	5,3	4,0	7,9	7,3	6,2
Відносне подовження при розриві, %: при 25 ⁰ С після старіння 120 ⁰ С×24 год	490	400	300	260	420	400	320
	250	210	180	160	270	265	200

Таблиця 3

Властивості гумових сумішей, які містять 25 мас.ч. композиту подрібненого вулканізату з ДСТ

Показник	Без ПВ	Необроблений ПВ	Тип модифікатора ДСТ+ПВ, 1:1	
			Без оброблення	Оброблений модифікуючою композицією
Умовна міцність при розтязі (f_p), КПа	276	267	310	350
Відносне подовження (ϵ) при розриві, %	800	250	670	665
Когезійна міцність, КПа	220	68	207	237

Таблиця 4

Властивості еластомерних композицій на основі каучуків СКІ-3+СКМС-30 АРКМ-15, які містять композит ПВ+ДСТ

Показник	Без ПВ	Необроблений ПВ	Тип модифікатора ДСТ+ПВ, 1:1	
			Без оброблення	Оброблений модифікуючою композицією
Умовне напруження при 300% подовження, МПа	9,5	8,3	8,9	8,3
Умовна міцність при розтязі, МПа: при 25 ⁰ С після теплового старіння 100 ⁰ С×48 год	16,8	9,2	14,7	16,5
	12,2	6,3	11,8	13,3
Відносне подовження при розриві, %: при 25 ⁰ С після теплового старіння 100 ⁰ С×48 год	480	320	450	440
	330	250	330	340

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості композицій на основі поліпропілену та подрібненого вулканізату

Тип композиції	Умовна міцність при розтязі, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Твердість за Шором-Д, од.	Ударна в'язкість, кДж/м ²
Поліпропілен+кріогенний ПВ	14,5	30,0	60	37,5
Поліпропілен+загальношинний ПВ	14,6	26,0	60	35,0
Поліпропілен+кріогенний модифікований ПВ	14,6	35,0	57	69,0
Поліпропілен+загальношинний модифікований ПВ	15,6	28,0	57	48,5

практично не відрізняються від показників гум без крихти. Треба відзначити, що дослідні гуми мають кращий опір до теплового старіння.

Таким чином, показана доцільність застосування композиту ПВ+ДСТ у складі еластомерних матеріалів.

Одним з перспективних напрямів використання подрібненого вулканізату є розробка композиційних матеріалів – гумопластів, які утворені з пластику та подрібненого вулканізату.

Більшість робіт у цій галузі присвячено вивченню композицій на основі поліетилену. Цікавим було вивчити властивості композиційних матеріалів з використанням поліпропілену.

У роботі використовували поліпропілен марки "А4", подрібнений вулканізат з розміром часток до 0,8 мм, одержаний подрібненням зношених шин як при від'ємних (кріогенна крихта), так і при позитивних температурах (загальношинна крихта). Оброблений ПВ додавали до складу гум протекторного типу. Змішування поліпропілену та ПВ при співвідношенні 1:1 проводили в екструдері при температурі 200⁰С та швидкості обертання шнека 40 хв⁻¹. Для підвищення ступеня сумісності матеріалів застосовували метод модифікації поверхні подрібнених вулканізатів у при-

сутності розробленої фенолоформальдегідної композиції.

Дослідження, здійснені на капілярному віскозиметрі, показали, що оптимальні реологічні властивості композицій спостерігаються при 220⁰С. Враховуючи це, при виготовленні зразків для фізико-механічних досліджень використовували такі параметри лиття:

- температура лиття: 220⁰С;
- тиск витримування: 60 МПа;
- тиск лиття: 85 МПа;
- температура форми: 30⁰С.

Результати фізико-механічних досліджень композиційних матеріалів наведені в табл. 5. Видно, що вплив засобу подрібнення для необробленого ПВ несуттєвий. Композиції мають приблизно однаковий рівень властивостей. Модифікація поверхні подрібненого вулканізату призводить до покращення характеристик композицій: підвищується міцність композицій та в 1,5–2,0 рази підвищується ударна в'язкість [17,18].

Таким чином, розглянуті особливості впливу на властивості гум попереднього оброблення поверхні подрібненого вулканізату новими композиціями на основі різних фенолоформальдегідних олігомерів та показана ефективність застосу-

вання модифікованого подрібненого вулканізату в еластомерних композиціях різного призначення. Здійснені дослідження показали перспективність створення композиційних матеріалів на основі поліпропілену та модифікованого подрібненого вулканізату.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология резины: Рецептуростроение и испытания*: пер. с англ. / Ред. Дика Дж.С. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
2. *Коваленко А.М.* Отходы в аспекте ресурсоэнергосбережения: проблемы и перспективы // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. – 2010. – № 2/6. – С.58-61.
3. *Коваленко А.М.* Отходы в аспекте экологических проблем Украины // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. – 2009. – № 5/5. – С.45-48.
4. *Макаров В.М., Дроздовский В.Ф.* Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1991. – 252 с.
5. *Кривоконь О.Г.* Проблеми утилізації та відновлення автотракторних шин в контексті екологічного розвитку України // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. – 2011. – № 3/11. – С.8-10.
6. *Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л., Будьонний О.П.* Утилізація гумових відходів // Вісник Кременчуцького держ. політех. ун-у ім. Михайла Остроградського. – 2007. – Вип.5. – Ч.1. – С.152-154
7. *Повышение эффективности применения твердого остатка пиролиза изношенных шин в качестве наполнителя эластомерных материалов* / В.В. Виноградов, Ю.Н. Ващенко, И.А. Осташко, В.И. Емельяненко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.199-202.
8. *Буртная И.А.* Имплементация нанотехнологий в утилизации шин (первая часть) // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. – 2012. – № 1/8. – С.14-16.
9. *Изьмова В.И.* Модификация поверхности измель-

ченных вулканизатов и ее роль в формировании структуры и свойств системы каучук – измельченный вулканизат: Автореф. дис...канд. техн. наук. – Ярославль: ЯПИ. – 1983. – 24 с.

10. *Дроздовский В.Ф.* Получение измельченных вулканизатов // Каучук и резина. – 1997. – № 5. – С.44-50.
11. *Ващенко Ю.Н.* Модифицирующе-регенерирующие составы при переработке отходов резиновой промышленности // Производство и использование эластомеров. – 1999. – Вып.5. – С.22-27.
12. *Розробка композиційних модифікувально-регенерувальних добавок для оброблення гумової крихти* / Ю.М. Ващенко, О.Г. Александров, Т.В. Ващенко, І.А. Сірченко // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С.42-46
13. *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.
14. *Модификация поверхности резиновой крошки гидроперитом и получение резинопластов* / Мышак В.Д., Сырык Е.Н., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В. // Полимерный журнал. – 2011. – Т.33. – № 1. – С.89-95
15. *Использование олигомерных каучуков для модификации резиновой крошки в композициях резин и резинопластов* / В.К. Грищенко, В.П. Бойко, Л.В. Ермольчук, Ю.Н. Ващенко // Композитные материалы. – 2011. – Т.5. – № 2. – С.33-37
16. *Корнилова О.К., Дубровская В., Шепелев М.И.* Структура серных вулканизатов каучуков и методы ее исследования. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. – 38 с.
17. *Применение модифицированного измельченного вулканизата в резинах для шин и РТИ* / Ващенко Ю.Н., Голуб Л.С., Захаров Ю.И. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 5. – С.73-80.
18. *Голуб Л.С., Полоз А.Ю., Ващенко Ю.Н.* Изучение свойств композиционных материалов на основе полипропилена и измельченного вулканизата // Каучук и резина. – 2004. – № 4. – С.46.

Надійшла до редакції 25.03.2013