

УДК 678.028.6; 678.046.1

DOI: 10.15372/KhUR20170402

Применение метода кетонизации для получения функционализированных регенератов резиновой крошки

В. Д. ВОРОНЧИХИН¹, М. А. ХУДОЛЕЙ¹, К. А. ДУБКОВ², Д. П. ИВАНОВ², С. В. СЕМИКОЛЕНОВ²¹Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: vvd-77@mail.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

(Поступила 16.11.16; после доработки 10.07.17)

Аннотация

Изучено влияние условий окислительной обработки резиновой крошки оксидом азота (так называемый метод кетонизации), полученной при механическом измельчении грузовых и легковых шин, на основные характеристики получаемых образцов регенерата. Обнаружено, что обработка шинной резиновой крошки при исходном количестве N_2O 2 моль в течение 1 ч или при исходном количестве N_2O 1 моль в течение 6 ч при температуре процесса 230 °С обеспечивает получение регенерата с оптимальным соотношением олиго- и макромолекул, содержащих в своей структуре статистически распределенные группы $C=O$. Образующаяся в процессе технического синтеза реакционноспособная олигомерная компонента обеспечивает регенерату необходимый для применения в составе эластомерных композиций уровень реологических свойств. Наличие функциональных групп в олигомерной и полимерной составляющих опытных образцов регенерата приводит к сокращению индукционного периода вулканизации, что обусловлено ускорением процесса образования бензтиазолильного радикала, возникающего при разложении ускорителя вулканизации, и вовлечением в процесс вулканизации свободной серы, входящей в состав регенерата. Установленный характер влияния опытных регенератов на процессы структурирования карбоцепных полимеров позволяет провести оптимизацию состава композиций, в которых планируется применять регенерат, а также скорректировать технологические режимы вулканизации резиновых смесей. Проведенное сравнительное исследование упруго-прочностных свойств опытных и промышленных образцов регенерата показало, что вулканизаты на основе образцов опытного регенерата при незначительном снижении условного напряжения при удлинении 200 % обладают повышенной условной прочностью при растяжении. Полученный эффект увеличения прочности достигается за счет более однородного распределения прилагаемой нагрузки и реализации ориентационных явлений в низкомолекулярной эластомерной матрице.

Ключевые слова: резина, оксид азота (I), регенерация, регенерат

ВВЕДЕНИЕ

С развитием отраслей современной промышленности устойчиво растет доля использования изделий из полимерных материалов и постоянно расширяются области их применения. Вследствие длительного периода разложения полимерных изделий и отходов, а также отсутствия эффективных технологий их утилизации ежегодный рост объемов трудно-

разлагаемых отходов (в частности, изношенных шин и РТИ), достигает десятков миллионов тонн [1, 2]. Повторное использование таких отходов для получения товарных продуктов с высокой добавочной стоимостью представляет значительный интерес, поскольку свойства полимерной основы принципиально не изменяются [3]. В связи с этим поиск рациональных и эффективных способов вторичного использования эластомерсодержащих от-

ходов, предполагающих их комплексную переработку с получением широкого спектра сырья и полуфабрикатов, представляет собой актуальное направление в решении экологических проблем, связанных с производством и потреблением изделий из полимерных материалов.

В настоящее время известно множество способов регенерации резин, которые нашли применение в промышленности или находятся на стадии разработки и внедрения [4–6]. Они основаны на использовании механического, термомеханического или иного воздействия на эластомерсодержащий композиционный материал, которое приводит к деструкции внутри- и межмолекулярных химических связей. Образующийся при этом пластичный продукт – регенерат – способен совмещаться с полимерной основой резиновых смесей и совулканизываться с ней в процессе структурирования [2–9].

В Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск) разработан новый метод регенерации резин разного состава, который заключается в обработке резиновой крошки или крупных фрагментов резиновых изделий оксидом азота (I) в органическом растворителе при температурах 200–230 °С и давлении 3–5 МПа (так называемый метод карбоксилирования или кетонизации) [10, 11]. В ходе такой обработки часть двойных связей карбоцепной основы вулканизата селективно окисляется, образуя статистически распределенные карбонильные группы С=О в полимерных цепях. Процесс кетонизации сопровождается частичной деструкцией макромолекулярной матрицы по реагирующим с N₂O связям С=С, вследствие которой вулканизат превращается в пластичный продукт. Получаемый регенерат может перерабатываться на технологическом оборудовании, а при введении в состав эластомерных композиций обеспечивает улучшение их технологических и эксплуатационных свойств [12].

Цель данной работы – исследование влияния условий обработки резиновой крошки оксидом азота (I) на свойства получаемых образцов регенерата и композиций на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для синтеза регенерата использована резиновая крошка,

полученная методом механического измельчения легковых и среднегрузовых шин, следующего фракционного состава: 4 мм и более – 2 % частиц от общей массы; 1,25–4,0 мм – 51 %; 1,25–0,5 мм – 35 %; <0,5 мм – 12 %. Процесс обработки резиновой крошки N₂O (процесс кетонизации) осуществлялся в Parr-реакторе высокого давления вместимостью 2000 см³ с манометром и мешалкой. В реактор загружали 160 г резиновой крошки и 1000 мл бензола (растворитель), закрывали, продували гелием для удаления воздуха и при перемешивании вводили 1–3 моль N₂O. Далее реактор нагревали со скоростью 6 °С/мин до температуры реакции (230 °С), которую проводили в течение 1–10 ч. Давление в условиях реакции достигало 5 МПа.

По окончании реакции реактор охлаждали до температуры 23 °С. Полученные методом кетонизации опытные образцы шинного регенерата (условное обозначение РШК) выделяли из раствора путем отгонки бензола при температуре 50 °С с использованием вакуумного ротационного испарителя.

При постоянстве других условий основными варьируемыми параметрами при техническом синтезе регенерата методом кетонизации являются время реакции и соотношение исходных количеств N₂O и резиновой крошки.

В качестве объектов сравнения при оценке качества опытных образцов регенерата использовались промышленные регенераты, выпускаемые ОАО “Чеховский регенератный завод” (условное обозначение РШТ-ЧРЗ) и ООО “Тамплиер-Центр” (РШТ-ТЦ).

Степень деструкции эластомерной основы резиновой крошки оценивалась по содержанию соединений, экстрагируемых органическими растворителями (ацетон, хлороформ). Содержание свободной и связанной серы в исследуемых образцах регенерата определялось по методике, рекомендованной в [13].

Для оценки качества регенерата использовали композицию, содержащую регенерат (100 мас. ч.), серу (1,5 мас. ч.), оксид цинка (2,5 мас. ч.) и 2-меркаптобензотиазол (0,9 мас. ч.). Композиции на основе исследуемых образцов регенерата готовили на валковом смесителе См320¹⁶⁰₁₆₀ Л. Состав регенератных композиций, температурно-временной режим их изготовления и последующей вулканизации, а так-

же методика определения количественного содержания экстрагируемых веществ соответствовали ТУ 38.108053–89 “Регенерат шинный термомеханический”. Пластичность регенератных композиций определялась по ГОСТ ИСО 7323–96 на пластометре Уоллеса при температуре 70 °С.

Расчет реологических и вулканизационно-кинетических характеристик регенератных композиций производился по ГОСТ 12535–84 на основании результатов, полученных при испытании резиновых смесей на безроторном вибрационном реометре РВС-5 (угол деформации 3°, амплитуда 100 мин⁻¹) при температуре 143 °С.

Упруго-прочностные характеристики вулканизатов определялись в соответствии с ГОСТ 270–75. Измерение твердости образцов осуществлялось по ГОСТ 263–75.

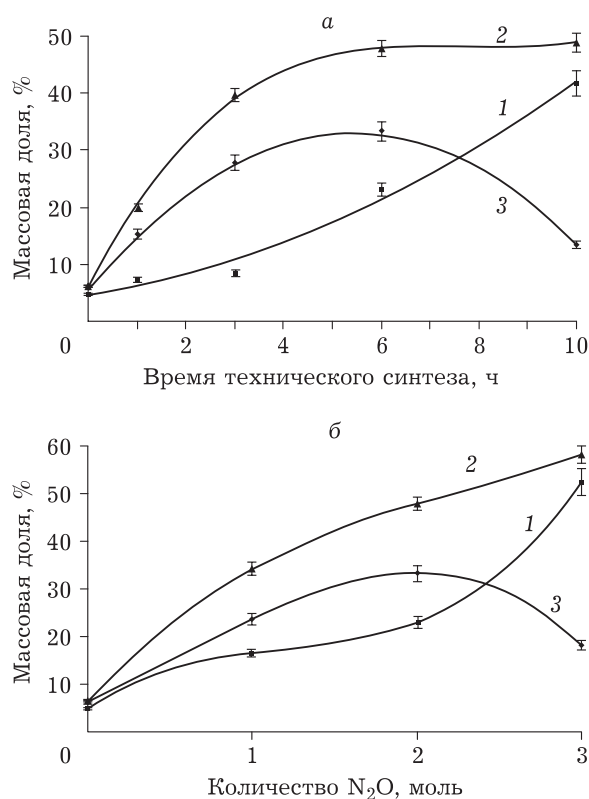


Рис. 1. Зависимость содержания экстрагируемых веществ от времени синтеза регенерата методом кетонизации (температура 230 °С, 2 моль N₂O) (а) и от количества используемого N₂O (температура 230 °С, время синтеза 6 ч) (б). Экстрагенты: 1 – ацетон, 2 – хлороформ, 3 – хлороформ после ацетона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе регенерата методом кетонизации протекают два конкурирующих процесса – функционализация макромолекул за счет образования в их составе статистически распределенных карбонильных (C=O) групп и частичная деструкция макромолекул [14].

Ацетоновый экстракт регенерата включает низкомолекулярные компоненты эластомерных композиций, которые использовались при их изготовлении, а также олигомерные соединения, образовавшиеся в процессе деструкции карбоцепной основы вулканизата.

Из данных рис. 1, а следует, что с увеличением времени синтеза регенерата от 1 до 10 ч в одинаковых условиях (160 г резиновой крошки, 2 моль N₂O, температура 230 °С) в получаемых образцах регенерата растет содержание ацетонового экстракта, а следовательно, и олигомерных продуктов деструкции. Наименьшее содержание в образцах опытного регенерата веществ, экстрагируемых ацетоном, наблюдается после обработки резиновой крошки в течение 1 и 3 ч (см. рис. 1, а, кривая 1). Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза способствует еще более интенсивному образованию олигомерной фазы.

Однако в плане функциональной значимости более ценным компонентом регенерата является девулканизованная высокомолекулярная составляющая, которая способна к последующему структурированию в процессе повторной вулканизации. Ее содержание в регенерате зависит от содержания хлороформенного экстракта. С увеличением продолжительности синтеза содержание хлороформенного экстракта (а значит, и высокомолекулярной фракции) в образцах опытного регенерата, подвергнутого предварительной экстракции ацетоном, проходит через максимум, который наблюдается при 3–6 ч (см. рис. 1, а, кривая 3). Дальнейшее увеличение времени синтеза регенерата способствует интенсификации процесса деструкции и снижению количества экстрагируемых высокомолекулярных соединений, что сопровождается увеличением числа олигомерных соединений, выделяемых ацетоном (см. рис. 1, а, кривая 1). Это подтверждается практически неизменным содержанием хлороформенного экстракта в

опытных образцах регенерата, синтезируемых в течение 6–10 ч (см. рис. 1, а, кривая 2).

С ростом содержания оксида азота (I) в реакционной смеси, используемой для синтеза регенерата, при постоянстве других условий (160 г резиновой крошки, время синтеза 6 ч, температура 230 °С) в целом наблюдается аналогичная картина: интенсифицируется процесс деструкции карбоцепной основы вулканизата, в результате чего образуется как олигомерная, так и высокомолекулярная фракции. При этом также наблюдается экстремальная зависимость количества соединений, растворимых только в хлороформе, а значит, и доли высокомолекулярной неструктурированной фракции, от количества N_2O в реакционной смеси (см. рис. 1, б, кривая 3). Очевидно, это связано с тем, что высокомолекулярная фракция, с одной стороны, накапливается в результате деструкции вулканизата, но одновременно расходуется в ходе реакции с N_2O вследствие собственной деструкции с образованием олигомеров. Соответственно, доля олигомерной фракции, растворимой в ацетоне, постоянно растет с увеличением количества N_2O (см. рис. 1, б, кривая 1).

Полученные результаты показывают, что оптимальное соотношение неструктурированных олигомерной и высокомолекулярной фракций в регенерате достигается только при определенных условиях его синтеза. Учитывая это, для дальнейшего более детального исследования выбраны два образца опытного регенерата: образец с условным обозначением РШК-1, полученный путем обработки резиновой крошки оксидом азота (I) (2 моль) при 230 °С в течение 1 ч, и образец с условным обозначением РШК-2, полученный в аналогичных условиях, но с использованием 1 моль N_2O при времени реакции 6 ч. Выбор именно этих образцов регенерата обусловлен наличием в их составе достаточного количества олигомерной фазы, обеспечивающей возможность перерабатывать композиции, а также высокомолекулярной неструктурированной компоненты, способной участвовать в процессе вулканизации.

Все олигомеры и полимеры, экстрагируемые из опытных образцов регенерата, являются функциональными соединениями, что подтверждается наличием в их ИК-спектрах полос поглощения в области $1710\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, соответствующим

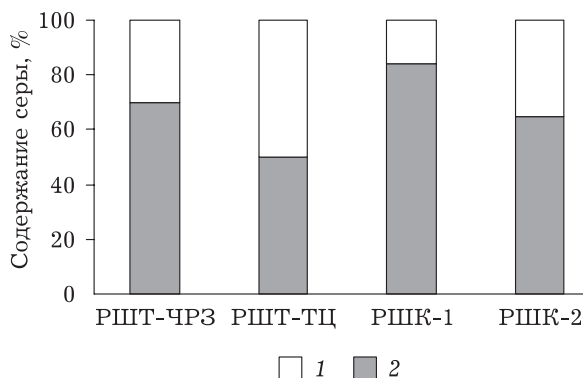


Рис. 2. Относительное содержание свободной (1) и связанной (2) серы в исследуемых образцах регенерата.

ющих валентным колебаниям связей $C=O$ в карбонильных (кетонных и альдегидных) группах.

Анализ опытных образцов регенерата и промышленных регенератов РШТ-ЧРЗ и РШТ-ТЦ на содержание серы показал, что в каждом из этих образцов сера присутствует не только в виде межмолекулярных сульфидных связей (связанная сера), но и в свободном состоянии (рис. 2). Это указывает на то, что процесс регенерации резин методом кетонизации, аналогично промышленным методам, не приводит к полной девулканизации композита, т. е. к полному разрушению межмолекулярных сульфидных связей.

Качество регенерата определяется уровнем реологических и упруго-прочностных свойств, которые зависят от степени деструкции исходного вулканизата и содержания вспомогательных компонентов.

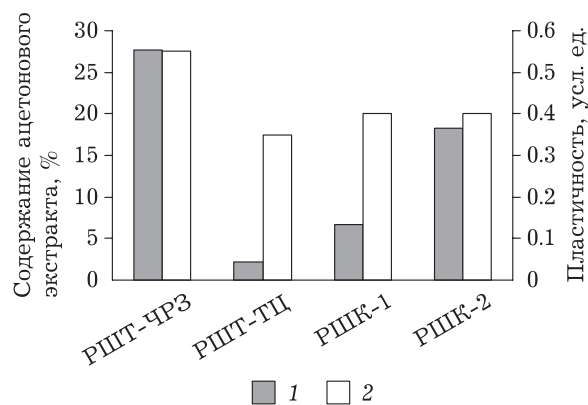


Рис. 3. Содержание низкомолекулярных соединений (1) в исследуемых образцах регенерата и их пластичность (2).

ТАБЛИЦА 1

Вулканизационно-кинетические и физико-механические характеристики регенератных композиций

Показатели	Типы регенерата			
	РШТ-ЧРЗ	РШТ-ТЦ	РШК-1	РШК-2
Минимальный крутящий момент, Н · м	0.21	0.04	0.07	0.07
Максимальный крутящий момент, Н · м	1.21	1.52	1.95	1.56
Степень структурирования ΔM , Н · м	1.00	1.48	1.88	1.49
Время начала вулканизации, мин	2.0	1.3	1.1	1.2
Оптимальное время вулканизации, мин	5.7	3.8	4.3	3.8
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	27.3	41.5	30.8	38.9
Условное напряжение при удлинении 200 %, МПа	4.77	4.78	4.65	4.70
Условная прочность при растяжении, МПа	7.33	6.60	8.0	7.5
Относительное удлинение при разрыве, %	227	245	285	310
Твердость по Шор А, усл. ед.	62	62	64	58

Учитывая, что технологический процесс производства регенерата на каждом предприятии имеет индивидуальные особенности, способность промышленных образцов регенерата к пластической деформации в основном определяется типом и содержанием вводимого в их состав пластифицирующего агента [15]. Самая высокая пластичность регенерата РШТ-ЧРЗ по сравнению с другими исследованными образцами (рис. 3) обеспечивается введением в его состав углеводородных масел. Применение битумных пластификаторов в составе регенерата РШТ-ТЦ понижает пластичность на 36 % по сравнению с РШТ-ЧРЗ, что в сочетании с малым содержанием растворимых в ацетоне соединений (2.2 %) затрудняет перерабатываемость этого регенерата на технологическом оборудовании. Наличие олигомерной компоненты в составе опытных образцов регенерата РШК-1 и РШК-2 в количестве 6.5 и 18 % соответственно обеспечивает необходимую пластичность этим продуктам переработки шин и, как следствие, их хорошую перерабатываемость на технологическом оборудовании.

Функционализация олигомерной и полимерной составляющих в опытных образцах регенерата РШК-1 и РШК-2 определяет особенности вулканизационных характеристик регенератных композиций на их основе (табл. 1). При вулканизации таких композиций наблюдается относительное сокращение индукционного периода, что, вероятно, обуслов-

лено ускорением процесса образования бензотиазолильного радикала, возникающего при разложении ускорителя вулканизации, и вовлечением в процесс вулканизации свободной серы, входящей в состав регенерата.

Установлено, что вулканизаты на основе образцов опытного регенерата РШК-1 и РШК-2 на фоне незначительного снижения условного напряжения при удлинении 200 % обладают повышенной условной прочностью при растяжении по сравнению с вулканизатами на основе промышленных регенератов РШТ-ЧРЗ и РШТ-ТЦ (см. табл. 1). Можно предположить, что этот эффект связан с меньшей дефектностью структуры образующейся вулканизационной сетки. Однородное распределение прилагаемой нагрузки, сопровождаемое ориентационными явлениями в эластомерной матрице, обеспечивает диссипацию напряжений и, как следствие, повышенную прочность композиций при критических (разрушающих) деформациях. В то же время, вулканизаты на основе опытных образцов регенерата РШК-1 и РШК-2 имеют практически одинаковый уровень твердости по сравнению с вулканизатами промышленных регенератов (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что обработка резиновой крошки при 230 °С оксидом азота (I) при исходном количестве N₂O 2 моль в течение 1 ч

или при исходном количестве N_2O 1 моль в течение 6 ч обеспечивает получение регенерата с оптимальным соотношением деструктурированных олиго- и макромолекул, содержащих в своем составе статистически распределенные C=O-группы.

2. Обнаружено, что образцы опытных регенератов, благодаря наличию функциональных олиго- и макромолекул, а также свободной серы, обеспечивают регенерату необходимый для применения в составе эластомерных композиций уровень реологических и вулканизационных свойств.

3. Проведенный комплекс сравнительных исследований упруго-прочностных свойств вулканизатов на основе опытных и промышленных образцов регенерата показал преимущества продуктов переработки шин, полученных методом кетонизации, перед традиционно используемыми, что позволяет рекомендовать его для использования при изготовлении композиций различного назначения.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект № 0303-2016-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Qualitatsware aus Gummiresten // *Galvanotechnik*. 2013. Vol. 104, No. 1. P. 126–127.
- Muyhre M., Saiwari S., Dierkes W., Noordermeer J. // *Rubber Chem. and Technol.* 2012. Vol. 85, No. 3. P. 408–449.
- Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. Vol. 21. NY: John Wiley & Sons, 1997. P. 12–21.
- Adhikari B., De D., Maiti S. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. Vol. 25. P. 909–948.
- Isayev A. I. // *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* / Eds.: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich. Elsevier Inc., 2005. P. 663–701.
- Дроздовский В. Ф. // *Каучук и резина*. 1997. № 4. С. 42–48.
- Дроздовский В. Ф. // *Каучук и резина*. 1994. № 3. С. 36–42.
- Шаховец С. Е. Комплексная регулируемая механо-термическая регенерация шинных отходов и технология производства изделий на их основе: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. СПб, 2008. 40 с.
- Пат. РФ № 2362795, 2009.
- Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Ivanov D. P., Babushkin D. E., Panov G. I., Parmon V. N. // *Polymer Degradation and Stability*. 2012 Vol. 97. P. 1123–1130.
- Ворончихин В. Д., Дубков К. А., Ильин И. А., Худолей М. А., Семиколонов С. В., Иванов Д. // *Каучук и резина*. 2011. № 5. С. 33–35.
- Щербачева М. А. Химические методы анализа резины. М.: Госхимиздат, 1957. 123 с.
- Dubkov K. A., Semikolenov S. V., Ivanov D. P., Babushkin D. E., Voronchikhin V. D. // *Iranian Polym. J.* 2014. Vol. 23. P. 881–890.
- Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю., Кузнецова Н. А., Кострубина Е. В. // *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и техн. элементарган. мономеров и полимерных матер.* 2014. Вып. 11. С. 46–48.