

УДК 678.032

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ОТХОДАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Изучено влияние технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей на пластозластические и вулканизационные свойства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления неотчетственных формовых резинотехнических изделий. В качестве объектов исследования использованы эластомерные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРКМ-15, в которых производили частичную замену данной эластомерной основы на технологические отходы каучука. В ходе исследований найдены средневязкостные молекулярные массы каучуковых отходов, определяющие физико-химические, технологические и технические свойства эластомера. Показано, что частичная замена полимерной основы СКС-30 АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука производителя № 1 в эластомерной композиции облегчает переработку и последующее формование смесей. В случае использования отходов производителя № 2 пластозластические свойства резиновых смесей практически не изменяются. Выявлено, что применение технологических отходов приводит к существенному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновой смеси, что позволит снизить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, технологические отходы, молекулярная масса, вязкость по Муни, кинетика вулканизации.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

RESEARCH OF INFLUENCE OF VARIOUS CARBON BLACK TYPES ON TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS

The influence of technological waste of polyisoprene rubbers of different manufacturers on rheological and curing properties of elastomer compositions intended for manufacture of small responsible molded rubber products. As objects of study elastomer compositions based on styrene butadiene rubber type SKS-30 ARKM-15 were used, in which made a partial replacement of elastomer substrate for technological waste rubber. The studies determined average molecular weight of the rubber waste, defining the physical-chemical, technological and technical properties of elastomer. It is shown that the partial replacement of polymer base SKS-30 ARKM-15 for waste of polyisoprene rubber of manufacturer №1 in the elastomer composition facilitates processing and subsequent molding compounds. In the case of the use of waste of manufacturer №2 rheological properties of rubber compounds remain practically unchanged. It was found that the use of technological waste leads to a significant reduction in the time to reach the optimum degree of vulcanization of rubber mixture, which will reduce energy consumption in the production of rubber products.

Keywords: rubber, elastomeric composition, technological waste, molecular weight, Mooney viscosity, vulcanization kinetics.

Введение. Темпы производства и потребления изделий из синтетических каучуков ежегодно увеличиваются, что влечет за собой накопление значительных объемов отходов каучуков, которые по ряду причин не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к основной продукции. Средний процент образования отходов при производстве каучуков составляет от 0,2 до 0,6% в зависимости от способа производства каучука (метода синтеза), часть их вывозится на полигоны, причем в это количество не входят некондиционные партии. При этом объемы использования каучуковых отходов, по

сравнению с их образованием, находятся на низком уровне [1, 2].

Отходы в процессе синтеза синтетического каучука можно классифицировать на три группы по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, газообразные) и соответственно по стадиям синтеза: получение мономеров, синтез полимеров в ассортименте, чистка оборудования.

По типу полимера можно выделить следующие типы отходов:

– кубовые остатки ректификации, отработанные катализаторы, адсорбенты, шламы, газы

стравливания, медно-аммиачные воды и др. (производство и подготовка мономеров);

– структурированный полимер (полимеризационные батареи, дегазаторы, сушилки);

– высокопластичный полимер (оборудование выделения каучука);

– загрязненный деструктурированный полимер или пластикат, образуемый в процессах полимеризации, дегазации и выделения каучука, накапливаемый на внутренней поверхности технологического оборудования и после тщательной дегазации от вредных газообразных и жидких продуктов удаляемый из нее [2, 3].

Решение проблемы переработки и использования накопленных техногенных отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, а также комплексным использованием компонентов отходов при получении конечных продуктов с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками [4].

Использование вторичных ресурсов зачастую требует меньших затрат, чем получение и применение кондиционного сырья для аналогичных целей [5]. После процессов сортировки, специальной обработки и очистки по качеству вторичные каучуковые отходы приближаются к первичному сырью.

В связи с этим актуальным представляется рациональное использование вторичных сырьевых ресурсов в сочетании с другими материалами в производстве неотчетственной продукции, не требующей высоких деформационно-прочностных характеристик.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния отходов синтетического каучука на технологические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРКМ-15, предназначенные для изготовления неотчетственных формовых резинотехнических изделий, в частности брызговики для сельскохозяйственной техники. В данных резиновых смесях исследовали возможность частичной замены промышленного бутадиен-стирольного каучука на технологические отходы полиизопренового каучука СКИ-3 различных производителей в соотношении 37,50 : 62,50 соответственно. Применение отходов полиизопренового каучука, вероятно, позволит не только снизить себестоимость изделий, но и, возможно, улучшить определенные свойства смесей на основе бутадиен-стирольного каучука.

Молекулярная масса является одной из основных характеристик полимера, оказывающих влияние на деформационно-прочностные свойства полимерных материалов. Знание этой величины, возможность ее надежного определения и варьирования важны как для разнообразных

технологических процессов, так и для получения и интерпретации различных характеристик полимеров. Любой природный или синтетический полимер всегда представляет собой смесь макромолекул с различной молекулярной массой, поэтому найденные тем или иным способом молекулярные массы будут являться некоторой средней величиной, которая может быть различной для одного и того же образца в зависимости от принципа, лежащего в основе метода его определения [6].

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы благодаря своей экспериментальной простоте и скорости определения молекулярных масс является одним из самых распространенных методов. Метод основывается на зависимости вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных соединений от их молекулярных масс. Известно [7], что вискозиметрический метод применяется для оценки молекулярных масс линейных и слабо разветвленных макромолекул и не применяется для сильно разветвленных и шарообразных макромолекул.

В качестве растворителя для определения молекулярной массы синтетических каучуков вискозиметрическим методом использовали толуол, исследования проводили на вискозиметре Уббелодде при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, поддерживаемой в жидкостном термостате.

Средневязкостную молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, $\text{м}^3/\text{кг}$; K и α – постоянные для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре [6].

Расчетные значения средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков

Каучук	Средневязкостная молекулярная масса, 10^3
СКИ-3	561,7
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 1)	547,5
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 2)	332,7

Сравнительный анализ данных табл. 1 показал, что значение средневязкостной молекулярной массы для отходов каучука производителя № 1 в 1,65 раза больше значения молекулярной

массы для отходов каучука производителя № 2. При этом наиболее близким значением молекулярной массы к промышленному каучуку СКИ-3 обладает технологический отход каучука производителя № 1. Отмеченное различие в средневязкостных молекулярных массах исследуемых отходов каучуков, по-видимому, в дальнейшем будет определять физико-химические, технологические и технические свойства эластомера.

Пластоэластические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение при формировании заготовок перед вулканизацией и влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции [8]. Одним из важнейших методов оценки пластоэластических свойств каучуков и резиновых смесей является определение их вязкости по Муни. Вязкость по Муни представляет собой комплексный показатель, характеризующий упруговязкие свойства каучука и резиновых смесей. Очень часто два полимера с одинаковой комплексной вязкостью имеют абсолютно разные вязкие и эластичные компоненты, поэтому определение вязкости по Муни каучуков и резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления особенностей переработки эластомерных композиций, в связи с чем необходимо дополнительно исследовать релаксационные показатели [9].

Определение вязкости по Муни и релаксации напряжений сдвига каучуков и резиновых смесей на их основе проводили на роторном вискозиметре MV2000, который после проведения испытания в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных был рассчитан коэффициент релаксации (K_p), который является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей.

В табл. 2 представлены результаты исследования реологических свойств каучуков на вискозиметре MV 2000.

Из данных табл. 2 видно, что значения вязкости по Муни технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей ниже, чем значение вязкости для промышленного каучука СКИ-3. Так, для каучука СКИ-3 показатель вязкости равен 72,8 усл. ед. Муни, а для отходов производителя № 1 значение вязкости по Муни составляет 59,4 усл. ед. Муни, для отходов производителя № 2 – 56,1 усл. ед. Муни. Полученные результаты коррелируют с данными средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков. Однако изменение показателя вязкости по Муни для

технологических отходов полиизопреновых каучуков производителей № 1 и № 2 составляет 3,3 усл. ед. Муни. Это может быть обусловлено различными молекулярными характеристиками исследуемых отходов каучуков, по-видимому, соотношением количеств низко- и высокомолекулярных фракций, разветвленностью структуры каучуков, их микроструктурой, содержанием гелевой фракции и др. [10, 11].

Таблица 2
Результаты испытания каучуков
на вискозиметре MV 2000

Каучук	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	K_p , %
СКИ-3	72,8	31,5
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 1)	59,4	34,2
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 2)	56,1	46,9

Полученные в ходе испытаний данные релаксационных свойств свидетельствуют об увеличении значения коэффициента релаксации для технологических отходов каучука по сравнению с промышленным каучуком СКИ-3. Так, значение коэффициента релаксации для технологических отходов каучука производителя № 1 составляет 34,2%, для отходов производителя № 2 – 46,9%, а для промышленного каучука СКИ-3 – 31,5%. Таким образом, выявлено, что применение технологических отходов каучуков, по-видимому, будет способствовать облегчению релаксационных процессов, протекающих в эластомерной матрице, в сравнении с промышленным каучуком СКИ-3. Следует отметить, что отходы каучуков различных производителей при практически одинаковой вязкости характеризуются различными коэффициентами релаксации, что может быть обусловлено их различной микроструктурой, молекулярно-массовым распределением, содержанием геля, разветвленностью макромолекул каучуков и т. д. [9].

Для резиновой смеси, содержащей технологические отходы каучуков производителя № 1 (табл. 3), выявлено снижение показателя вязкости по Муни, в сравнении с производственной резиновой смесью на основе каучука СКС-30 АРКМ-15. Так, для смеси на основе СКС-30 АРКМ-15 значение вязкости составляет 68,3 усл. ед. Муни, а для смеси на основе комбинации СКС-30 АРКМ-15 и отхода производителя № 1 значение вязкости равно 56,7 усл. ед. Муни. В то же время для резиновой смеси, содержащей отход производителя № 2, наблюдается незначительное увеличение значения вязкости по Муни до 71,2 усл. ед. Муни. Такой характер

изменения вязкости по Муни резиновых смесей, вероятно, может быть обусловлен разветвленностью макромолекул каучука, нарушением регулярности их строения, а также особенностями структуры смесей каучуков, размером и формой частиц дисперсионной среды, толщины переходного слоя на границе раздела фаз, образующегося за счет взаимной диффузии полимерных компонентов и др. [9, 10]. Анализ полученных релаксационных данных позволяет предположить, что частичная замена полимерной основы на технологические отходы полиизопренового каучука в эластомерной композиции практически не оказывает значительного влияния на релаксационные процессы, протекающие в эластомерной матрице, по сравнению с композицией на основе используемого промышленного каучука. Так, значения коэффициентов релаксации для смеси с отходами каучука производителя № 1 составляют 65,1%, для смеси с отходами каучука производителя № 2 – 65,3%, а для смеси на основе промышленного каучука СКИ-3 – 61,1%.

Таблица 3
Результаты испытания резиновых смесей на вискозиметре MV 2000

Эластомерная основа	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	K_p , %
СКС-30АРКМ-15	68,3	61,1
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 1	56,7	65,1
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 2	71,2	65,3

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что частичная замена полимерной основы СКС-30 АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука производителя № 1 в эластомерной композиции облегчает переработку и последующее формование смесей. В случае применения отходов производителя № 2 пластозластические свойства резиновых смесей практически не изменяются. На полученные результаты, по-видимому, оказали влияние различная микроструктура используемых отходов каучуков, их молекулярно-массовое распределение, разветвленность и т. д.

Вулканизация является завершающим технологическим процессом производства резиновых изделий, во многом определяющим их поведение при эксплуатации [8]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние полимерной основы на изменение свойств эластомерных композиций. В табл. 4 приведены данные кинетики вулканизации резиновых смесей при $143 \pm 1^\circ\text{C}$.

Таблица 4
Результаты кинетики вулканизации резиновых смесей

Эластомерная основа	Время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН·м/мин
СКС-30АРКМ-15	17,6	6,9
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 1	7,0	18,4
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 2	8,2	13,0

Результаты исследований показали, что частичная замена бутадиен-стирольного каучука на технологические отходы полиизопренового каучука разных производителей приводит к существенному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновой смеси, что позволяет снизить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий. Для композиций на основе СКС-30АРКМ-15 оптимальное время вулканизации составляет 17,56 мин, а в случае замены на технологические отходы различных производителей оптимальное время изменяется в диапазоне 6,97–8,17 мин. При этом скорость вулканизации для композиций, содержащих отходы каучуков, увеличивается более, чем в 1,9 раза. В данном случае такой характер изменения кинетики вулканизации возможно связан, прежде всего, с различной природой каучуков, их реакционной способностью и структурой, а также различной растворимостью в них вулканизирующих агентов и диффузией агентов из одной полимерной фазы в другую [10]. Следует отметить, что композиции с технологическими отходами производителя № 1 характеризуются несколько большей скоростью вулканизации и меньшим временем достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с композициями, содержащими отходы производителя № 2, что может быть обусловлено различными молекулярными характеристиками каучуковых отходов.

Заключение. Таким образом, показано, что влияние технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей на пластозластические и вулканизационные свойства эластомерных композиций определяется молекулярными характеристиками каучуков. Установлено, что частичная замена полимерной основы СКС-30АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука в производстве неотвественных резинотехнических изделий облегчает переработку резиновых

смесей, снижает энергозатраты при вулканизации изделий. Применение технологических отходов позволит снизить себестоимость ре-

зинотехнических изделий, а также уменьшить негативное влияние отходов на окружающую среду и человека.

Литература

1. Горячева А. А., Дярькин Р. А., Полянская Е. А. Утилизация отходов синтетических каучуков в качестве изоляционного слоя полигона ТБО // XI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Серия Экология. 2014. № 5. С. 208–212.
2. Игуменова Т. И. Вторичное использование резины [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/2824501>.
3. Выборова О. Ю. Переработка отходов завода синтетического каучука // Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всерос. науч.-техн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012. Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section04.html>
4. Прошин И. А., Горячева А. А., Дярькин Р. А. Технология утилизации отходов синтетических каучуков // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 37–42.
5. Глебов Е.Н. Эластомерные композиции на основе отходов производств синтетического каучука и шин: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 17.05.98 / Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 1998. 21 с.
6. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений» / А. Г. Абдрахманова [и др.]. Уральск: РГП «ЗКАТУ им. Жангир хана», 2012. 53 с.
7. Максанова Л. А., Аюрова О. Ж. Полимерные соединения и их применение. Улан-Удэ: ВСГТУ, 2005. 356 с.
8. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: НИПА «ИСТЕК», 2009. 504 с.
9. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Вискозиметр Муни MV2000: измерения релаксации по Муни сырых полимеров и компаундированных каучуков // Kautschuk.Gummi.Kunststoffe. 1990. Т. 43, № 5. С. 431–436.
10. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
11. Куперман Ф. Е. Влияние молекулярной массы и ММР каучуков на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов // Каучук и резина. 1980. № 9. С. 9–14.

References

1. Goryacheva A. A., Dyar'kin R. A., Polyanskova E. A. Disposal of waste synthetic rubber as the insulating layer of the landfill. *XI vek: itogi proshlogo i problemy nastoyashchego plyus. Seriya Ekologiya* [XI century: the results of past and present problems plus. Series Ecology], 2014, no. 5, pp. 208–212 (In Russian).
2. Igumenova T. I. *Vtorichnoye ispol'zovaniye reziny* [Recycling rubber]. Available at: <http://www.studfiles.ru/preview/2824501> (accessed 25.04.2016)
3. Vyborova O. Yu. [Recycling of synthetic rubber plant]. *Molodezh' i nauka: sbornik materialov VIII Vseros. nauch.-tekhn. konf. stud., aspirantov i molodykh uchennykh, posvyashchennoy 155-letiyu so dnya rozhdeniya K. E. Tsiolkovskogo* [Collection of Materials VIII All-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists, devoted to the 155th anniversary of the birth of Konstantin Tsiolkovsky]. Krasnoyarsk, 2012. Available at: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section04.html> (accessed 14.04.2016)
4. Proshin I. A., Goryacheva A. A., Dyar'kin R. A. Waste disposal technology of syntethic rubber. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no. 1, pp. 37–42 (In Russian).
5. Glebov E. N. *Elastomernyye kompozitsii na osnove otkhodov proizvodstv sinteticheskogo kauchuka i shin. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Elastomeric compositions based on synthetic rubber production wastes and tires. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Voronezh, 1998. 21 p.
6. Abdrakhmanova A. G., Begaliyeva R. S., Kiisheva D. Zh. *Metodicheskiye ukazaniya k vypolneniyu laboratornykh rabot po distsipline («Khimiya vysokomolekulyarnykh soyedineniy»)* [Methodical instructions to laboratory works on discipline (“Chemistry of Macromolecular Compounds”)]. Ural'sk, RGP «ZKATU im. Zhangir khana» Publ., 2012. 53 p.

7. Maksanova L. A., Ayurova O. Zh. *Polimernye soedineniya i ikh primeneniye* [Polymeric compounds and their use]. Ulan-ude, VSGTU Publ., 2005. 356 p.

8. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov uchebnyk* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, NPPA «ISTEK» Publ., 2009. 504 p.

9. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of rawpolymers and compounded rubbers. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe* [Kauchuk. Rubber. Plastics], 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436 (In Russian).

10. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Glebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

11. Kuperman F. E. Effect of molecular weight and MWD properties of rubbers of rubber, rubber mixtures and vulcanizates. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and Rubber], 1980, no. 9, pp. 9–14 (In Russian).

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, член-корреспондент НАН Беларуси. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 11.12.2016