

УДК 678.046.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

В. В. Мяделец, А. В. Касперович, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет

(220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13 а; e-mail: andkasp@mail.ru)

Статья поступила 29.08.2017

Проведена модификация поверхности измельченного вулканизата резин и исследовано влияние такой модификации на характер взаимодействия измельченного вулканизата с эластомерной матрицей на основе бутадиен-нитрильного каучука. Показано, что модификация измельченного вулканизата с использованием ПЭГ-4000 увеличивает молекулярное взаимодействие на межфазной границе наполнитель—матрица, за счет чего улучшаются релаксационные свойства эластомерной композиции и ее стойкость к воздействию агрессивных сред, в частности к смеси изооктан + толуол.

Ключевые слова: *измельченный вулканизат резин, модифицированный измельченный вулканизат резин, бутадиен-нитрильный каучук, эластомерная композиция, релаксационные характеристики, набухание*

Введение

Переработка резиновых отходов является существенной проблемой, которая может привести к серьезным экологическим последствиям. Трудности в переработке утильных резин связаны в первую очередь с наличием трехмерной пространственной сетки, которая делает резины неразлагаемыми биологически, а также стойкими к большинству растворителей и физических воздействий. Наиболее опасным является накопление шин и других резиновых отходов в одном месте, что представляет опасность возникновения пожаров. Места захоронения резиновых отходов являются источниками выбросов вредных веществ в окружающую среду [1–3].

Применение измельченных вулканизатов в составе новых полимерных композиций является одним из перспективных направлений переработки резиновых отходов. Измельченные вулканизаты (ИВ) содержат каучуки, наполнители и другие ценные химические компоненты, которые могут быть использованы в новых материалах. Тем не менее, важной проблемой является обеспечение

совместимости измельченного вулканизата с полимерной матрицей [4]. Смеси, содержащие ИВ, обычно имеют более низкие механические свойства из-за недостаточно прочной связи между ИВ и полимерной матрицей. Для улучшения взаимосвязи и обеспечения плавной передачи напряжений между поверхностью ИВ и эластомерной матрицей можно проводить модификацию ИВ различными способами: функционализацией при помощи перманганата калия [5], серной кислоты [6] и перекиси водорода [7]; при помощи гамма-излучения можно осуществлять прививку на поверхности ИВ акрилонитрила и акриламида [8], а также аллиламина при помощи УФ-излучения [9].

Измельченные вулканизаты с модифицированной поверхностью могут позволить получать композиции с улучшенным комплексом свойств за счет повышения уровня взаимодействия между поверхностью ИВ и эластомерной матрицей.

Целью данной работы являлось исследование влияния модификации поверхности измельченного вулканизата на характер взаимодействия на межфазной границе измельченный вулканизат—эластомерная матрица.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали промышленно выпускаемую эластомерную композицию на основе бутадиен-нитрильного каучука, предназначенную для производства масло-бензостойких уплотнений. В данную композицию в количествах 10, 30, 50 и 70 мас. ч. вводили модифицированный при помощи ПЭГ-4000 измельченный вулканизат. В качестве образцов сравнения были использованы аналогичные по составу композиции, наполненные ИВ, не подвергнутым модификации.

Условную прочность при растяжении определяли на тензомере Instron T2020 согласно ГОСТ 270—75.

Показатель относительной остаточной деформации сжатия определяли по ГОСТ 9.029—74. Образцы в течение 24 ч при 100 °С подвергали деформации сжатия, равной 25%.

Сопrotивление воздействию агрессивных сред определяли по ГОСТ 9.030—74. В качестве среды была выбрана смесь изооктан + толуол в соотношении 7:3 по объему. Образцы выдерживали в агрессивной среде в течение 24 ч.

Условно-равновесный модуль исследуемых вулканизатов определяли по ГОСТ 11053—75. Образцы подвергали растяжению на 25% при 70 °С. За значение условно-равновесного модуля резин принимали напряжение в растянутом образце по окончании 60-й минуты испытания.

Плотность поперечного сшивания определяли методом равновесного набухания. В качестве растворителя использовали толуол. Среднюю молекулярную массу отрезка цепи M_c , заключенного между двумя поперечными связями, определяли по уравнению Флори—Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{ro} + \chi \cdot V_{ro}^2 + \ln(1 - V_{ro})}{\rho_k \cdot V_0 \cdot (V_{ro}^{1/3} - 0,5 \cdot V_{ro})},$$

где V_0 — молярный объем растворителя, м³/моль; χ — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер—растворитель.

Плотность поперечного сшивания ν определяли по выражению

$$\nu = \frac{\rho_k}{M_c}, \text{ моль/м}^3.$$

Исследование релаксационных характеристик композиций проводили на тензомере Instron T2020. Образцы в виде бочонков диаметром 10 мм и высотой 6,3 мм подвергали деформации сжатия, равной 25% при скорости сжатия 50 мм/мин. После достижения заданного значения деформации записывали кривую релаксации в течение 10 мин. Полученные данные подвергали регрессионному анализу с целью определения неизвестных в уравнении:

$$E = E_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}},$$

где E — экспериментально установленное значение условного модуля, равное отношению $E = \sigma/\epsilon$, МПа; t — время, с; E_1 — коэффициент, учитывающий вклад процесса быстрой физической релаксации в суммарный процесс физической релаксации, МПа; E_2 — коэффициент, учитывающий вклад процесса медленной физической релаксации в суммарный процесс физической релаксации, МПа; τ_1 — время релаксации, характеризующее процесс быстрой физической релаксации, с; τ_2 — время релаксации, характеризующее процесс медленной физической релаксации.

Для определения степени связи между параметрами процесса релаксации и характеристиками эластомерных композиций был проведен корреляционный анализ с определением выборочных коэффициентов корреляции между параметрами процесса релаксации и свойствами вулканизатов:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}},$$

где \bar{X}, \bar{Y} — выборочные средние.

Результаты и их обсуждение

Полученные характеристики исследуемых композиций приведены в табл. 1.

1. Свойства вулканизатов исследованных композиций

Наименование показателя	Количество ИВ, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука								
	0	10		30		50		70	
		НИВ	МИВ	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ
Условная прочность при растяжении, МПа	14,4	12,8	14,1	11,9	13,9	10,4	13,2	8,6	13,4
Изменение массы в смеси изооктан + толуол, %	15,6	16,3	15,1	15,9	14,3	16,2	13,7	16,5	13,5
Относительная остаточная деформация сжатия, %	16,1	18,5	16,0	19,1	15,7	22,8	14,3	24,6	13,2
Условно-равновесный модуль, МПа	1,61	1,49	1,59	1,45	1,57	1,38	1,44	1,13	1,21
Плотность поперечного сшивания $\times 10^{-4}$, см ⁻³	59,0	67,9	74,0	78,5	83,0	89,1	95,1	91,6	92,4

Примечание. НИВ — немодифицированный измельченный вулканизат, МИВ — модифицированный измельченный вулканизат.

Как видно из табл. 1, введение в состав базовой резины как немодифицированного, так и модифицированного измельченного вулканизата приводит к уменьшению условной прочности при растяжении с увеличением его дозировки. Однако при применении модифицированного измельченного вулканизата ухудшение прочностных свойств с увеличением его дозировки происходит не так выражено по сравнению с композициями, наполненными НИВ. Так, при дозировке 70 мас. ч. условная прочность для вулканизата, наполненного НИВ, составляет 8,6 МПа, а для наполненного МИВ — 13,4 МПа, что больше на 55,8%.

Установлено, что показатель изменения массы образцов исследуемых композиций при набухании в смеси изооктан + толуол зависит от дозировки ИВ, при этом с увеличением количества НИВ происходит незначительное увеличение степени набухания резин (на 1,9—5,7% относительно резины без добавок), а при повышении дозировки МИВ наблюдается улучшение стойкости: показатель изменения массы уменьшается на 3,2—13,5% по сравнению с исходной резиной.

Как видно из приведенных результатов, резины, наполненные модифицированным измельченным вулканизатом, характеризуются меньшими значениями относительной остаточной деформации, чем исходная производственная композиция без добавок и вулканизаты, наполненные НИВ, причем при дозировке 70 мас. ч. этот показатель для резин с НИВ в 1,86 раза выше, чем для резин, наполненных МИВ.

С целью изучения структуры исследуемых вулканизатов были проведены исследования по определению условно-равновесного

модуля и плотности поперечного сшивания. Согласно кинетической теории высокоэластичности для неидеальных сеток значение условно-равновесного модуля описывается уравнением $E_{\infty} = \Phi \cdot \nu \cdot R \cdot T$, где Φ — коэффициент неидеальности сетки (фронт-фактор); ν — плотность сшивки; R — универсальная газовая постоянная; T — температура испытания, К.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с увеличением дозировки измельченного вулканизата происходит уменьшение значения условно-равновесного модуля. При этом для резин, наполненных МИВ, величина данного показателя больше, чем у содержащих НИВ. Эти данные подтверждаются результатами исследования плотности поперечного сшивания, которые показывают, что вулканизаты с МИВ в составе имеют более густую пространственную сетку, чем с НИВ. Однако следует отметить, что с увеличением дозировки как НИВ, так и МИВ, показатель плотности сшивки увеличивается и имеет значения, большие, чем у базовой смеси, а условно-равновесный модуль, наоборот, уменьшается с ростом дозировки ИВ. Можно предположить, что это связано с особенностями методов измерений. Так, при измерении плотности сшивки методом равновесного набухания учитываются поперечные связи внутри частиц ИВ, так как в них проникает растворитель. При определении условно-равновесного модуля может происходить разрушение связей на границе измельченный вулканизат—эластомерная матрица, при этом та часть поперечных связей, которая находится внутри частицы ИВ, не участвует в восприятии внешней нагрузки и соответственно не учитывается в полученном результате.

2. Результаты исследования процесса релаксации в экспериментальных композициях при деформации сжатия

Время, с	Условное напряжение, МПа								
	Без добавок	Количество НИВ, мас. ч.				Количество МИВ, мас. ч.			
		10	30	50	70	10	30	50	70
0	8,72	8,47	8,22	8,38	8,04	7,85	7,72	8,56	8,60
5	7,62	6,8	6,9	6,66	6,29	6,86	6,72	7,44	7,37
10	7,44	6,75	6,6	6,61	6,24	6,70	6,56	7,26	7,18
20	7,28	6,7	6,57	6,56	6,19	6,55	6,42	7,11	7,02
40	7,14	6,66	6,56	6,51	6,15	6,43	6,30	6,98	6,88
60	7,07	6,64	6,56	6,48	6,12	6,36	6,25	6,92	6,81
80	7,03	6,62	6,53	6,45	6,1	6,33	6,20	6,87	6,76
100	6,99	6,6	6,51	6,43	6,08	6,29	6,17	6,83	6,72
120	6,96	6,59	6,49	6,41	6,06	6,26	6,15	6,80	6,69
150	6,93	6,58	6,47	6,39	6,04	6,24	6,12	6,77	6,66
180	6,92	6,55	6,47	6,35	6,01	6,23	6,09	6,75	6,62
240	6,87	6,55	6,42	6,32	5,99	6,18	6,06	6,71	6,58
300	6,84	6,54	6,4	6,29	5,95	6,16	6,03	6,68	6,56
360	6,81	6,52	6,38	6,25	5,92	6,13	6,01	6,65	6,53
420	6,8	6,5	6,36	6,21	5,89	6,12	5,99	6,64	6,51
480	6,78	6,49	6,35	6,18	5,86	6,10	5,98	6,62	6,49
600	6,76	6,48	6,33	6,12	5,81	6,08	5,95	6,60	6,46

С целью более подробного изучения взаимодействия между частицами ИВ и эластомерной матрицей, а также влияния модификации ИВ на характер этого взаимодействия, на следующем этапе работы были исследованы релаксационные свойства эластомерных композиций (табл. 2).

На рис. 1 приведены для примера кривые релаксации напряжений при сжатии вулканизатов, содержащих НИВ и МИВ в минимальной (10 мас. ч.) и максимальной (70 мас. ч.) дозировке, а также кривая релаксации производственной резины без добавок. Как видно из рис. 1, протекание процесса релаксации у ре-

зин, наполненных НИВ и МИВ, отличается. Так, вулканизаты, содержащие НИВ, характеризуются меньшими значениями условного напряжения в ходе процесса релаксации. Следует отметить, что, как видно из кривых на рис. 1, на начальном этапе процесса релаксации (примерно до 100 с) уменьшение условного напряжения при сжатии в вулканизатах, наполненных МИВ, происходит более плавно по сравнению с резинами, содержащими НИВ. В связи с этим на основании полученных данных был проведен регрессионный анализ и определены параметры физической релаксации напряжений исследуемых вулканизатов (табл. 3).

Как видно из табл. 3, с увеличением дозировки НИВ происходит уменьшение коэффициента E_1 на быстрой стадии физической релаксации. В случае применения МИВ в составе эластомерных композиций значения E_1 находятся в диапазоне от 1,17 до 1,38 МПа, что в 1,52–2,7 раза выше, чем для композиций,

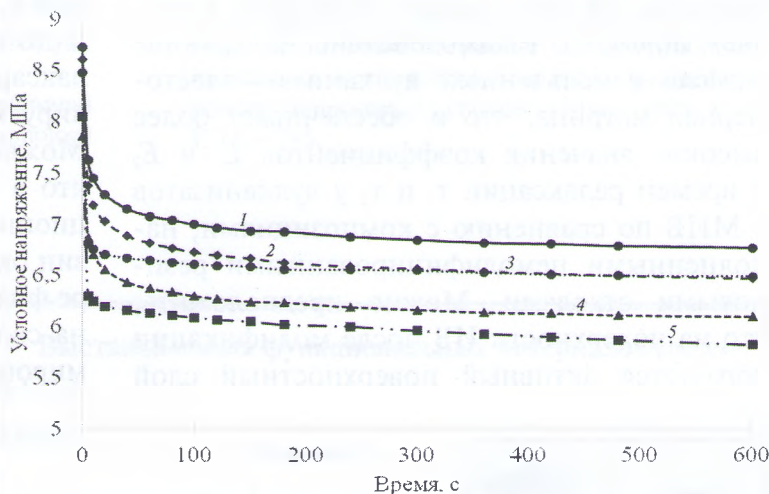


Рис. 1. Релаксация напряжений при деформации сжатия для композиций, содержащих модифицированный и немодифицированный измельченный вулканизат: 1 — без добавок; 2 — 70 мас. ч. МИВ; 3 — 10 мас. ч. НИВ; 4 — 10 мас. ч. МИВ; 5 — 70 мас. ч. НИВ

3. Параметры процесса физической релаксации напряжений исследованных вулканизатов

Параметр	Количество ИВ, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука								
	0	Немодифицированный ИВ				Модифицированный ИВ			
		10	30	50	70	10	30	50	70
E_1 , МПа	1,27	0,82	0,76	0,75	0,51	1,17	1,14	1,27	1,38
τ_1 , с	2,847	1,964	2,172	1,896	2,393	2,759	2,740	2,714	2,703
E_2 , МПа	6,91	7,55	7,43	7,40	7,32	5,91	6,11	6,75	7,73
τ_2 , с	23768	20513	19900	14637	13466	23041	22442	24182	21069

содержащих НИВ. Коэффициент E_2 , характеризующий медленную стадию, для образцов с НИВ уменьшается незначительно и находится в интервале значений 7,32—7,55 МПа, а для образцов с МИВ — в диапазоне 5,91—7,73 МПа.

Время τ_1 для резин, наполненных НИВ, находится в интервале 1,896—2,393 с, что на 15,9—33,4% меньше, чем у смеси без добавок, а для резин с МИВ это отклонение составляет 3,1—5,1%. Время релаксации τ_2 , характеризующее медленную стадию процесса физической релаксации, для композиций, наполненных НИВ, уменьшается от 20513 с при дозировке 10 мас. ч. до 13466 с при 70 мас. ч., что на 13,7—43,3% меньше, чем у базовой композиции, т.е. с увеличением дозировки НИВ медленная стадия релаксации заканчивается быстрее. Данный показатель для резин, содержащих МИВ, имеет значения в интервале 21069—24182 с, что отличается от значения τ_2 для резины без добавок на 1,7—11,4%. Таким образом, модификация ИВ при помощи ПЭГ-4000 позволяет повысить взаимодействие на границе раздела измельченный вулканизат—эластомерная матрица, что и обеспечивает более высокие значения коэффициентов E_1 и E_2 и времен релаксации τ_1 и τ_2 у вулканизатов с МИВ по сравнению с композициями, наполненными немодифицированными резиновыми отходами. Можно предположить, что на поверхности ИВ после модификации образуется активный поверхностный слой

(рис. 2), который обеспечивает более высокий уровень межмолекулярного взаимодействия. Вероятно, с одной стороны это связано с наличием в молекулах ПЭГ-4000 гидроксильных групп, а с другой — с возможностью образования физических агрегатов молекул ПЭГ-4000, который имеет относительно низкую совместимость с бутадиен-нитрильным каучуком. В таком случае эти физические агрегаты действуют как полифункциональные поперечные связи, которые связывают между собой длинные гибкие молекулы эластомеров на поверхности ИВ и в эластомерной матрице.

Результаты определения коэффициентов линейной корреляции между основными характеристиками исследуемых композиций и параметрами процесса физической релаксации напряжений приведены в табл. 4, из которой видно, что присутствует высокая степень корреляции между параметрами процесса релаксации и условно-равновесным модулем резин, а в случае таких показателей, как плотность поперечного сшивания и стойкость к действию агрессивных сред, релаксационные характеристики плохо коррелируют со значениями данных показателей. Можно предположить, что это связано с тем, что в случае применения МИВ на релаксационные характеристики исследуемых резин оказывает влияние изменения в структуре физической сетки, которые не отражаются на свойствах резин, полученных в недеформированном состоянии.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что модификация измельченного вулканизата резин с использованием ПЭГ-4000 приводит к улучшению взаимодействия на границе раздела измельченный вулканизат—эластомерная матрица. Это подтверждается улучшением комплекса свойств эластомерной композиции, наполненной таким вулканизатом, по сравнению с композициями, содержащими немодифицированный вулканизат, и с ба-

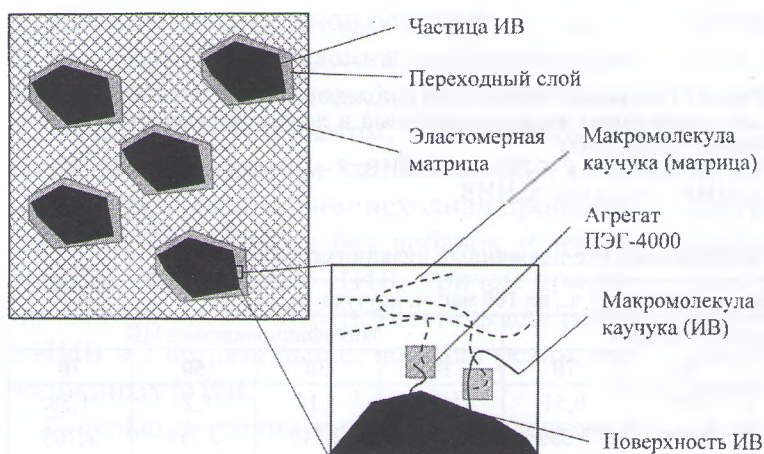


Рис. 2. Предполагаемая структура исследуемых резин, наполненных измельченным вулканизатом, модифицированным ПЭГ-4000

4. Коэффициенты линейной корреляции между основными характеристиками исследованных композиций и параметрами процесса физической релаксации напряжений

Показатель	ООДС, %		Условно-равновесный модуль, МПа		Плотность поперечного сшивания $\times 10^{-4}$, см ⁻³		Условная прочность при растяжении, МПа		Изменение массы в смеси изооктан + толуол, %	
	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ	НИВ	МИВ
E_1 , МПа	-0,88	-0,89	0,95	-0,97	-0,88	0,61	0,92	-0,59	-0,86	-0,62
τ_1 , с	0,39	-0,76	-0,49	-0,74	0,43	0,99	-0,31	-0,93	0,54	-0,98
E_2 , МПа	0,68	0,89	-0,82	0,97	0,73	-0,57	-0,72	0,57	0,76	0,57
τ_2 , с	0,87	-0,53	-0,81	-0,69	0,89	0,34	-0,87	-0,21	0,41	-0,50

зовой композицией промышленного производства. Полученные результаты позволяют предположить, что резины с модифицированным измельченным вулканизатом будут иметь лучшие уплотнительные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шаховец С.Е., Богданов В.В. Комплексная регенерация шин. СПб.: Проспект Науки, 2008. 208 с.
- Karger-Kocsis J., Meszaros I., Barnary T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets and rubbers // J. Material Science. 2013. V. 48. P. 1–38.
- De S.K., Isayev A.I., Khait K. Rubber recycling. Boca Ranton: Taylor and Francis, 2005. 493 p.
- Fan P., Lu C. A Study on Functionalization of Waste Tire Rubber Powder Through Ozonization // J. Polym. Environ. 2011. V. 19. P. 943–949.
- Sonnier R., Leroy E., Clerc L. et al. Polyethylene/ground tyre rubber blends: influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties // Polymer Testing. 2007. V. 26. P. 274–281.
- Colom X., Cañavate J., Carrillo F., Suñol J.J. Effect of the particle size and acid pretreatments on compatibility and properties of recycled HDPE plastic bottles filled with ground tyre powder // J. Applied Polymer Science. 2009. V. 112. P. 1882–1890.
- Abdel-Bary E.M., Dessouki A.M., El-Nesr E.M., Hassan M.M. Radiation-Induced Graft Copolymerization of Some Vinyl Monomers onto Waste Rubber Powder // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1997. V. 36. P. 241–256.
- Zhang J., Chen H., Ke C. et al. Graft polymerization of styrene onto waste rubber powder and surface characterization of graft copolymer // Polym. Bull. 2012. V. 68. P. 789–801.
- Shanmugaraj A.M., Kim J.K., Ryu S.H. UV-surface modification of waste tire powder: Characterization and its influence on the properties of polypropylene/waste powder composites // Polymer Testing. 2005. V. 24. P. 739–745.

NEO FUNCTIONAL MATERIAL 2018 — Выставка новых функциональных материалов (полимеры, добавки, гибридные материалы и т. д.)

Время проведения: 14–16 февраля 2018 г.

Место проведения: Япония, Токио

Выставка проводится параллельно с: **nano Tech 2018** — Международная выставка и конференция нанотехнологий; **3D Printing 2018** — Выставка технологий 3D-печати; **ASTECH 2018** — 13-я Выставка и конференция по новейшим технологиям нанесения покрытий; **SURTECH 2018** — Международная выставка технологий обработки поверхности; **InterAqua 2018** — Выставка водных технологий; **ENEX 2018** — Выставка электроэнергетики; **Smart Energy Japan 2018**. Выставка технологий возобновляемой энергии; **Energy Supply & Service Showcase 2018** — Выставка новой энергии и энергосбережения.