

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 678.046.9

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/30>**Голуб Л.С.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Ващенко Ю.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ПОДРІБНЕНИХ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Зростання обсягів світового виробництва і споживання полімерних та еластомерних матеріалів обумовлює постійне збільшення та накопичення відходів, що утворюються як в процесі виробництва, так і в процесі їх перероблення. Конструкційні матеріали на основі еластомерів широко застосовуються в техніці, при цьому до 80% питомої ваги гумових відходів складають відпрацьовані автомобільні шини. Накопичення великого обсягу цих відпрацьованих виробів створює значну проблему як в екологічному, так і виробничому аспектах. Невідновлюваність природної нафтової сировини приводить до необхідності вирішення проблеми використання вторинних ресурсів з їх максимальною ефективністю. Проблема використання зношених шин має також істотне економічне значення, оскільки потреби господарства в природних ресурсах безупинно ростуть, а їхня вартість постійно підвищується. Перероблення відпрацьованих гумових виробів, з подальшим використанням продуктів перероблення в рецептурах готових еластомерних виробів дозволить значно знизити вартість виготовляємої продукції. Крім того, зменшення кількості накопичених відпрацьованих гумових виробів значно покращить екологічну ситуацію в країні. Метою роботи був пошук нових сокомпонентів для модифікуючих систем вітчизняного виробництва, які застосовуються для оброблення поверхні подрібненого вулканізату. Це також є актуальним питанням для розширення асортименту добавок на основі сірковмісної фенолформальдегідної смоли октофор 10S для модифікації подрібнених продуктів переробки відпрацьованих гумових виробів. Як об'єкти дослідження застосовували продукти механічного подрібнення зношених гумових виробів, зокрема шин, а також продукти подрібнення гумотехнічних виробів. Виходячи з результатів попередніх досліджень, для оброблення поверхні подрібненого вулканізату застосовано сплави на основі фенолформальдегідного олігомеру – смоли октофор 10S разом з солями, отриманими сполученням похідних етаноламінів та стеаринової кислоти, а також метилового естеру жирних кислот, сировиною був курячий жир. Як аміновмісний компонент досліджено сіль, яку отримано взаємодією триетаноламіну зі стеариновою кислотою. На основі проведених досліджень надано рекомендації щодо практичного застосування подрібненого вулканізату, обробленого активуючими системами з використанням естерів жирних кислот, сировиною для виробництва яких є курячий жир. Розробка цих модифікуючих добавок вітчизняного виробництва дозволить застосовувати в досить великому обсязі подрібнені продукти відпрацьованих гумових виробів, а це в свою чергу буде сприяти вирішенню екологічної ситуації в країні.

Ключові слова: ресурсозбереження, еластомерні композиції, фізико-механічні показники, модифікуючі добавки.

Постановка проблеми. Зростання обсягів світового виробництва і споживання полімерних та еластомерних матеріалів обумовлює постійне збільшення та накопичення відходів, що утворюються як в процесі виробництва, так і в процесі їх перероблення. Відомо, що більше як 85% відходів утворюються у сфері використання [1]. При цьому конструкційні матеріали на основі елас-

томерів широко застосовуються в техніці, при цьому до 80% питомої ваги гумових відходів складають відпрацьовані автомобільні шини. Накопичення великого обсягу цих відпрацьованих виробів створює значну проблему як в екологічному, так і виробничому аспектах. Проблема використання зношених шин має також істотне економічне значення, оскільки потреби господарства

в природних ресурсах безупинно ростуть, а їхня вартість постійно підвищується. Перероблення відпрацьованих гумових виробів, з подальшим використанням продуктів перероблення в рецептурах готових еластомерних виробів дозволить значно знизити вартість виготовлюваної продукції. Крім того, зменшення кількості накопичених відпрацьованих гумових виробів значно покращить екологічну ситуацію в країні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Невідновлюваність природної нафтової сировини приводить до необхідності вирішення проблеми використання вторинних ресурсів з їх максимальною ефективністю. В цій галузі проводиться дуже багато наукових робіт, в тому числі і науковцями в Україні [2–4]. В зв'язку вищесказаним, дуже важливий розвиток наукових досліджень з метою створення перспективних технологій з утилізації та перероблення відпрацьованих шин у конкурентоспроможні матеріали.

Гума, як конструкційний матеріал до моменту виходу виробу з експлуатації зазнає незначних структурних змін. Наведені в [5] дані свідчать, що основні зміни в гумах в процесі експлуатації відбуваються на рівні макроструктури композиції. Захисні речовини, які є в наявності в матеріалі, призупиняють процеси окиснення та перешкоджають переходу до автокатолітичної фази. При цьому деструктивні процеси, які відбуваються, деяким чином оказують вплив на міцнісні та еластичні властивості, але не викликають глибоких структурних перетворень полімерів, так як протистарювачі, що застосовуються, обривають окислювальні ланцюги на їх початкових ланках. Відсутність значних змін у фізико-хімічній структурі, особливо у шинних гумах, обумовлено також компенсаційним характером процесів деструкції та структурування.

Однак додавання гумової крихти або подрібненого вулканізату (ПВ) до складу еластомерних композицій призводить до істотного зниження їх основних фізико-механічних характеристик. Причиною зниження механічних показників еластомерних композицій є насамперед слабка взаємодія на межі розділу вулканізована поверхня – еластомерна матриця, особливо при використанні подрібненого вулканізату з розміром частинок більше за 0,8 мм, а також поява локальних перенапружень в системі, що прискорює процеси руйнування матеріалу при експлуатації під дією як статичних, так і динамічних навантажень. Для усунення цього недоліку доцільним є поверхнева модифікація подрібнених вулканізаців, яка дозво-

ляє збільшити реакційну здатність їх поверхні та підсилити взаємодію на міжфазних межах. Автором статті раніше проводилися наукові дослідження з вивчення можливості застосування композитів з використанням фенолформальдегідних смол для оброблення поверхні подрібненого вулканізату.

Постановка завдання. Метою роботи був пошук нових сокомпонентів для модифікуючих систем вітчизняного виробництва, які застосовуються для оброблення поверхні подрібненого вулканізату. Це також є актуальним питанням для розширення асортименту добавок на основі сірковмісної фенолформальдегідної смоли октофор 10S для модифікації подрібнених продуктів переробки відпрацьованих гумових виробів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Як об'єкти дослідження застосовували продукти механічного подрібнення зношених гумових виробів, зокрема шин, а також продукти подрібнення гумотехнічних виробів. Досліджено подрібнений вулканізац, отриманий механічним подрібненням зношених шин та гумотехнічних виробів при позитивних температурах.

Загальношинний подрібнений вулканізац (гумова крихта), який застосовано в роботі відповідав технічним вимогам ТУ 38 108035-92 та ТУ У 6-25521987.010.2000.

Розмір частинок подрібненого вулканізату, який був використаний в роботі, становив від 0,8 до 5–8 мм. Для порівняння використовували термомеханічний регенерат марок РШТ, РШТН відповідно до ТУ У 6-25521987.009-2000.

Виходячи з результатів попередніх досліджень, для оброблення поверхні подрібненого вулканізату застосовано сплави на основі фенолформальдегідного олігомеру – смоли октофор 10S разом з солями, отриманими сполученням похідних етаноламінів та стеаринової кислоти, а також метилового естеру жирних кислот. Сировиною був курячий жир (МЕЖК-К) (МЕЖК-К було синтезовано на кафедрі технологій природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції ДВНЗ «УДХТУ»). Наявність активних функціональних груп та достатньо висока поверхнева енергія цих солей дозволяє передбачити можливість застосування їх як сокомпонентів в модифікуючих системах на основі фенолформальдегідних олігомерів. Модифікатори виготовлялися шляхом сполучення компонентів при температурах 120–130 °С. Характеристика сплавів наведена в таблиці 1.

Як аміновмісний компонент досліджено сіль, яку отримано взаємодією триетаноламіну

зі стеариноювою кислотою (СТС) (Добавка надана ТОВ НІК «ЕЛКО», м. Дніпро), а також взаємодією моноетаноламінів з МЕЖК-К (добавку синтезовано на кафедрі хімії та технології переробки еластомерів ДВНЗ «УДХТУ»).

Оброблення поверхні подрібненого вулканізату проводили на валковому обладнанні відповідно до режимів, зазначених в [6].

Оцінку властивостей гумових композицій та кінетику вулканізації визначали на безроторному реометрі MDR-2000 фірми «Альфа Технолоджіс» при амплітуді коливання нижньої форми $\pm 0,5$ градуси. Розрахунок параметрів проводили за допомогою відповідної програми на ЕОМ. Визначали також тангенс кута механічних втрат як гумової суміші при мінімальному моменті крутіння, так і вулканізату при максимальному моменті крутіння.

Розподіл частинок подрібненого вулканізату за розмірами проводили з використанням аналізатора диспергування наповнювачів цієї ж фірми, аналіз проводили за методиками вказаними в [7].

Введення різних інгредієнтів до еластомерних матеріалів викликає зміну морфологічної структури матриці. Ці зміни при використанні подрібненого вулканізату визначали за реометричними кривими відповідно до [8; 9].

Ефективність процесу оброблення поверхні ПВ оцінювали на підставі аналізу фізико-механічних властивостей вулканізаців, які містили оброблений ПВ. При цьому, як найбільш доцільною концентрацією подрібненого вулканізату вибрано 25 та 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку, на що вказується також у [10; 11]. Цей вибір пояснюється також тим, що в залежності від вмісту ПВ, відбувається змінювання механізму руйнування композиції: при незначному вмісті гумової крихти міцність системи в основному визначатиметься міцністю еластомерної матриці, при

цьому відбувається когезійне руйнування матеріалу. При збільшенні дозування більше 25 мас.ч. частинки ПВ здатні до утворення безперервної фази і характер руйнування близький до адгезійного та залежить від міцності зв'язку на міжфазній границі. Для порівняння застосували ПВ, оброблений на валковому обладнанні за відсутністю модифікаторів.

Оброблення поверхні подрібненого вулканізату, яке проведено на лабораторних вальцях, в присутності дослідних модифікаторів не виявило технологічних труднощів. З огляду на зовнішній вигляд та вплив обробленого ПВ на властивості модельних систем оптимальним вмістом добавок можна вважати 4–5 мас.ч. сокомполімерів на 100 мас.ч. подрібненого вулканізату. Для вирішення питання практичного застосування обробленого ПВ його додавали до складу гумових сумішей, які призначені для виготовлення формових гумотехнічних виробів, наприклад, амортизаторів (гуми шифру 7-ІРП-1348).

В табл. 2 наведено результати досліджень еластомерних композицій за допомогою реометру. Встановлено, що додавання обробленого ПВ дозволяють знизити в'язкість гумових сумішей в порівнянні з необробленим ПВ і це дає змогу знизити енергоспоживання при виготовленні та переробці еластомерних композицій. Спостерігається також збільшення максимального моменту крутіння, що свідчить про підвищення ступеня зшивання вулканізаців з обробленим вулканізатом в порівнянні як з необробленим ПВ так і з регенератом.

В табл. 3 наведені властивості еластомерних композицій, які містять 50 мас.ч. подрібненого вулканізату, обробленого сплавом Октофор-МЕЖК та гумою без ПВ. Для порівняння використовували свіжоподрібнений вулканізаціт і вулканізаціт, який зберігався протягом 6 місяців.

Таблиця 1

Характеристика добавок на основі фенолформальдегідного олігомеру з використанням смоли октофор 10 S

Шифр	Компоненти	Температура виготовлення, °С	Час виготовлення, хв.	Температура плавлення	Зовнішній вигляд
Октофор-МЕЖК	Октофор 10S + сіль, продукт взаємодії моноетаноламіну з метиловим ефіром жирних кислот (співвідношення 2:1)	90–120	15–22	80–95	Смолоподібна маса темно-коричневого кольору
Октофор-СТС	Октофор 10S + сіль, продукт взаємодії триетаноламіну з стеариноювою кислотою (співвідношення 2:1)	90–120	15–22	70–85	Смолоподібна маса темно-коричневого кольору

Характеристики еластомерних композицій за реометром при 175 °С, які містять подрібнений вулканіза́т, оброблений різними типами добавок

Показники	Без ПВ	Регенерат РШТ, мас.ч.		Тип модифікатора для оброблення ПВ та вміст ПВ, мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку					
		–		Октофор-МЕЖК		Октофор-СТС			
		20	50	20	50	20	50	20	50
Характеристики за реометром при 170 °С:									
Мінімальний момент крутіння, M_{min} , дН·м	2,60	3,13	3,44	3,25	3,56	3,15	3,48	3,08	3,58
Максимальний момент крутіння, M_{max} , дН·м	18,35	15,93	14,9	14,71	14,00	17,31	15,37	17,46	16,28
Час початку вулканізації T_2 , хв	0,72	0,82	0,77	0,86	0,88	0,85	0,87	0,85	0,88
Оптимальний час вулканізації, T_{95} , хв.	3,11	3,01	2,92	3,32	2,76	3,21	2,86	3,21	2,98
Швидкість вулканізації,	41,84	45,66	46,51	40,65	53,19	42,37	50,25	42,37	47,62
Тангенс кута механічних втрат при M_{min} , $tg\delta_{min}$	0,927	0,856	0,779	0,866	0,798	0,832	0,724	0,828	0,740
Тангенс кута механічних втрат при M_{max} , $tg\delta_{max}$	0,160	0,179	0,180	0,165	0,160	0,157	0,154	0,156	0,155

Властивості еластомерних композицій, які містять 50 мас.ч. подрібненого вулканіза́ту, обробленого сплавом Октофор-МЕЖК та гумою без ПВ

Показники	без ПВ	без ПВ	Октофор-МЕЖК	Октофор-МЕЖК*
	Вміст ПВ			
	–	–	50	50
Характеристики за реометром при 170 °С:				
M_{min} , дН·м	2,6	2,91	3,52	3,75
M_{max} , дН·м	18,35	25,29	13,37	18,06
T_2 , хв	0,72	0,46	0,87	0,69
T_{50} , хв	1,33	1,03	1,4	1,28
T_{95} , хв.	2,68	2,74	2,63	2,58
$M_{min}-M_{max}$	15,75	22,38	9,85	14,31
$tg\delta_{min}$	0,927	0,911	0,724	0,717
$tg\delta_{max}$	0,16	0,186	0,154	0,128
R_v , хв. ⁻¹	10,57	19,38	6,16	9,35
Твердість по Шор А, од				
при 25 °С	73	72	68	71
Умовне напруження при подовженні 200 %, МПа	9,5	7,3	7,2	5,1
Умовна міцність при розтягуванні, МПа:				
при 25 °С	15,7	13,4	11,2	8,4
після старіння 100°С x 72 час.	12,4	12,5	8,9	8,8
Відносне подовження при розриві, %				
при 25 °С	315	340	300	300
після старіння 100°С x 72 час.	220	230	215	190
Опір багаторазовому розтягуванню (200%), тис. циклів	95	92	67	31

*Оброблений ПВ зберігався протягом 6 місяців

Аналіз механічних втрат при багаторазовому деформуванні показав, що відбувається зниження тангенсу кута механічних втрат при використанні обробленого ПВ в порівнянні з необробленим.

Внаслідок цього при експлуатації виробів в умовах динамічного навантаження суттєво зменшиться теплоутворення, що забезпечить високу експлуатаційну надійність таких гумових виробів, як

амортизатори, вихідної сировиною для яких є гуми шифру 7-ІРП-1348.

На рис. 1 наведено залежність кількості агломератів від їх розміру для гум, які не містять ПВ; для порівняння використовували гуми з необробленим вулканізатом та гуми, які містять оброблений дослідними добавками вулканізат. Як видно, найкращі результати у порівнянні з контрольною гумою має гума, яка містить оброблений дослідними добавками подрібнений вулканізат.

Висновки і пропозиції. Таким чином, на основі проведених досліджень надано рекомендації щодо практичного застосування подрібненого вулканізату, обробленого активуючими системами з використанням естерів жирних кислот, сировиною для виробництва яких є курячих жир. Розробка цих модифікуючих добавок вітчизняного виробництва дозволить застосовувати в досить великому обсязі подрібнені продукти відпрацьованих гумових виробів, а це в свою чергу буде сприяти вирішенню екологічної ситуації в країні.

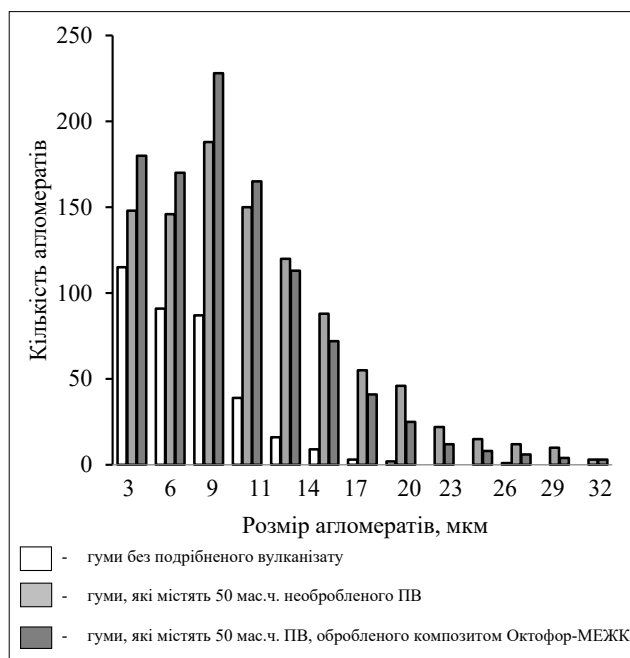


Рис. 1. Розподіл агломератів в гумових сумішах при використанні подрібненого вулканізату

Список літератури:

1. Макаров В.М. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л. : Химия, 1986. 248 с.
2. Каучук и резина. Наука и технология / под редакцией Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. М. : Издательство: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л., Будьонний О.П. Утилізація гумових відходів. *Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету імені Михайла Остроградського*. 2007. вип. 5. Ч. 1. С. 152–154.
4. Нікітченко Ю.С. Економіко-екологічна оцінка технологій переробки автомобільних зношених шин. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. 2012. Вип. 142. С. 58–62.
5. Шаховец С.Е., Богданов В.В. Комплексная регенерация шин. СПб.: Проспект науки, 2008. 198 с.
6. Ващенко, Ю.М. Аспекти ресурсозбереження при виробництві та експлуатації еластомерних матеріалів. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 3. С. 56–63.
7. Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И., Прозоровская Н.В. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М. : Химия. 2005. 369 с.
8. Євдокименко Н.М., Піскорський А.Ю., Гаврилюк Ю.В., Бур'ян І.В. Розробка методики оцінки параметрів геометричної фазової морфології гуми. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2009. № 4/10 (40). С. 11–14.
9. Гоголев М.А., Захаров Н.Д., Гоголев М.А., Захаркин О.А., Емельянов Д.П. Некоторые особенности процесса изготовления протекторных резиновых смесей, содержащих измельченный вулканизат. *Каучук и резина*. 1982. № 9. С. 25–27.
10. Кобельчук Ю.М., Ващенко Ю.М., Голуб Л.С. Застосування 4,4'-дигідроксибенілсульфону та його поліметилольної похідної як добавок у складі еластомерних матеріалів. *Питання хімії та хімічної технології*. № 4, Дніпро : ДВНЗ УДХТУ. 2021. С. 66–72.
11. Holub L.S., Vashchenko Yu.N., Andriianova M.V. Application of modifying systems based on phenol-formaldehyde resins and products of processing of fat-containing raw materials in elastomeric compositions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. № 2, Ukrainian State University of Chemical Technology. 2022. P. 9–16.

Holub L.S., Vashchenko Yu.N. CURRENT ISSUES OF USE OF CRUSHED PRODUCTS OF PROCESSING OF SECONDARY RAW MATERIALS

The growth of world production and consumption of polymeric and elastomeric materials causes a constant increase and accumulation of waste generated both in the production process and in the process of their processing. Construction materials based on elastomers are widely used in engineering, with up to 80% of

the specific weight of rubber waste are used car tires. The accumulation of a large volume of these waste products creates a significant problem in both environmental and industrial aspects. Non-renewable natural crude oil leads to the need to solve the problem of using secondary resources with their maximum efficiency. The problem of using worn-out tires is also of significant economic importance, as the needs of the economy in natural resources are constantly growing, and their value is constantly increasing. Processing of used rubber products, with the subsequent use of processed products in the formulations of finished elastomeric products will significantly reduce the cost of manufactured products. In addition, reducing the amount of accumulated used rubber products will significantly improve the environmental situation in the country. The aim of the work was to find new components for modifying systems of domestic production, which are used for surface treatment of crushed vulcanizate. This is also a topical issue for expanding the range of additives based on sulfur-containing phenol-formaldehyde resin octophore 10S for the modification of crushed products of recycled waste rubber products. The objects of the study were the products of mechanical grinding of worn rubber products, in particular tires, as well as products of grinding of rubber products. Based on the results of previous studies, alloys based on phenol-formaldehyde oligomer – octophor 10S resin were used to treat the surface of crushed vulcanizate together with salts obtained by combining ethanolamines and stearic acid, as well as fatty acid methyl ester, the raw material was chicken. As an amine-containing component, a salt obtained by the interaction of triethanolamine with stearic acid was studied. On the basis of the conducted researches recommendations on practical application of the crushed vulcanizate processed by activating systems with use of esters of fatty acids which raw materials for production are chicken fat are given. The development of these modifying additives of domestic production will allow the use of a fairly large amount of crushed products of used rubber products, which in turn will help solve the environmental situation in the country.

Key words: resource saving, elastomeric compositions, physical and mechanical parameters, modifying additives.