

Д-р техн. наук В.Н. Беляков,
инж Г.А. Рыжов
(ИГТМ НАН Украины),
асп. А.Ю. Полоз (ДГХТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНЫХ И
ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕВУЛКАНИЗАТА
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ
ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН**

Приведено результати лабораторних експериментальних досліджень по визначенню кількості поперечних хімічних зв'язків девулканизату при термохімічній деструкції гуми і їхній вплив на його технологічні властивості

**RESEARCH OF THE BASIC STRUCTURAL AND DURABILITY
CHARACTERISTICS OF THE BROKEN OFF SULFURIC
CONNECTIONS RECEIVED AT THERMOCHEMICAL PROCESSING
THE WORN OUT AUTOMOBILE TRUNKS**

There are results of laboratory experimental researches by definition of quantity of the cross-section chemical broken off sulfuric connections are resulted at thermochemical destruction rubbers and their influence on it durability properties.

При термохимической обработке изношенных автомобильных шин изменения свойств резины происходят под воздействием двух основных факторов: нагревания до температуры около 250°C и химического взаимодействия с веществами входящими в состав мягчителей.

При нагреве происходит выделение газообразных продуктов, являющихся продуктами разложения пространственно сшитого каучука [1] (сероводород, сернистый газ и др.), и компонентов резины (амины, фенолы и др.), затем происходит частичное разрушение пространственной сетки резины и макромолекул каучука, приводящее к появлению низкомолекулярных фракций каучука (с молекулярной массой 6000-12000).

В среде мягчителя происходит набухание резины – увеличение объема или массы резинового изделия или образца в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее паров [2]. Это диффузионный процесс, при котором жидкость поглощается поверхностным слоем до достижения максимальной равновесной концентрации (в остальной части образца или изделия жидкость отсутствует). В процессе набухания резины в среде мягчителя его непредельные соединения, адсорбируясь на молекулах каучука, проникают между ними, помогая проникновению других веществ – активаторов процесса деструкции, ускоряющих разрушение структуры резины. При этом ослабляются межмолекулярные силы, действующие между цепями молекул каучука, и происходит растяжение последних, приводящее к изменению внутримолекулярного взаимодействия, а также, по-видимому, к разрыву как водородных, так и отдельных химических валентных связей и образованию дополнительных очагов разрушения.

В связи с этим были определены задачи исследований:

– исследовать процесс и характер изменения количества поперечных химических связей девулканизата при термохимической деструкции резины из различных частей шин в среде различных типов мягчителей

– определить прочностные характеристики девулканизата при термохимической деструкции резины из различных частей шин в среде различных типов мягчителей

– оценить влияние изменения количества поперечных химических связей на предел прочности (текучести) девулканизата

Для проведения исследований по определению количества поперечных химических связей девулканизата при термохимической деструкции резины из различных частей шин в среде мягчителей отбирались автомобильные шины как отечественного, так и импортного производства. Образцы резины размером 5×4 см вырезались как из боковой части шин, так и из беговой части протектора длиной 50 мм, шириной 10 мм, толщиной 2 мм и помещались в реактор с мягчителем – отработанным машинным маслом и кубовым остатком ректификации сырого бензола соответственно. Образцы выдерживались в реакторе в течение ранее 1 час; 2 часа; 2,5 часа; 3 часа; 3,5 часа при температуре 250°С.

Из образцов каждого временного интервала вырезались сегменты различной геометрической формы (квадрат, прямоугольник, треугольник) массой около 50 мг и по методике [3] определялось количество поперечных химических связей.

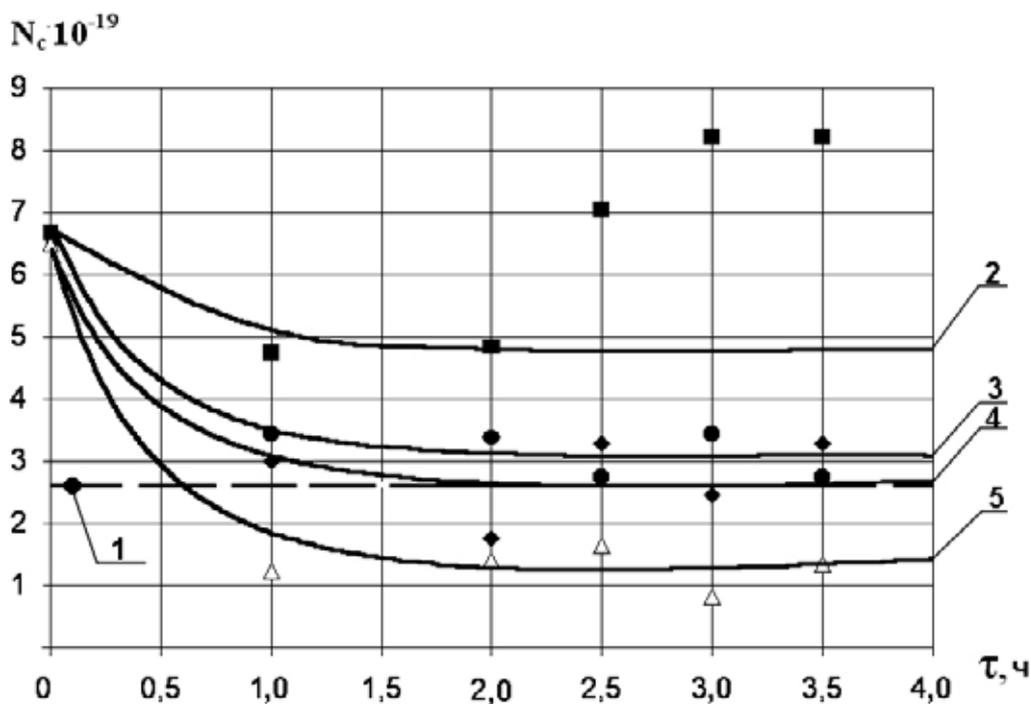
Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что процессы деструкции поперечных химических связей протекают аналогично как при использовании в качестве мягчителя отработанного машинного масла, так и кубового остатка. Однако разрушение поперечных химических связей в боковой и протекторной части шины протекает наиболее интенсивно при использовании кубового остатка, причем степень деструкции протектора в кубовом остатке и боковины в масле и кубовом остатке после 1 часа девулканизации приближается по степени деструкции к регенерату марки «РШТ».

Следует отметить, что наиболее интенсивное разрушение связей протекает в начальный период девулканизации (1 час), а затем количество поперечных химических связей практически не изменяется. Это связано с тем, что в течение первого часа происходит интенсивная диффузия компонентов мягчителя в структуру резины, скорость которой существенно замедляется при последующей выдержке образцов вследствие достижения определенной степени насыщения резины мягчителем.

Процесс изменения количества поперечных химических связей при термохимической деструкции резины из различных частей шин под действием различных типов мягчителей удовлетворительно описывается полиномом третьего порядка:

$$N_c = a_\tau \cdot \tau^3 + b_\tau \cdot \tau^2 + c_\tau \cdot \tau + d_\tau,$$

где N_c – количество поперечных химических связей образцов в момент времени τ нахождения их в мягчителе; $a_\tau, b_\tau, c_\tau, d_\tau$ – коэффициенты регрессии.



1 – регенерат марки «РШТ»; 2 – протекторная часть (набухание в масле);
3 – протекторная часть (набухание в кубовом остатке); 4 – боковая часть (набухание в масле); 5 – боковая часть (набухание в кубовом остатке)

Рис. 1 – Изменение количества поперечных химических связей девулканизата при термохимической деструкции резин изношенных шин с использованием различных мягчителей:

Определение предела прочности девулканизата проводили по методу [4] пенетрации (погружения) в образец под фиксированной нагрузкой специального индентора. Этот метод широко применяется в резиновой промышленности.

В нашем случае, когда в качестве образцов использовались фрагменты изношенных автомобильных шин являющиеся вязкопластичными высоконаполненными композициями в качестве индентора использовался конус. Измерение скорости погружения в этом случае дает условную характеристику вязкостных свойств материала, а определение глубины h , до которой происходит погружение индентора под действием заданной силы P , позволяет оценить прочность структуры деформируемой среды. В простейшем случае предел прочности (текучести) определяется как

$$F = P/Kh^2$$

где $K = \pi \cos^2 \alpha \cdot \operatorname{Ctg} \alpha$ – геометрический фактор; α – половина угла при вершине конуса

Для проведения экспериментальных исследований по определению пре-

дела прочности (текучести) девулканизата было изготовлено специальное устройство, позволяющее производить необходимые измерения.

Результаты по определению предела прочности (текучести) приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, наибольший предел прочности имеют образцы после выдержки в среде мягчителя в течение 0,5 ч.

Таблица 1 – Результаты определения предела прочности (текучести) девулканизата в зависимости от времени выдержки в среде мягчителя

Время выдержки в мягчителе, час	Глубина погружения индентора h , см	Предел прочности F , кг/см ²
0,5	0,1	2,79
1,0	0,2	0,70
1,5	0,3	0,31
2,0	0,4	0,17
2,5	0,7	0,06

Следует отметить, что наиболее интенсивное разрушение химических связей и, как следствие, уменьшение предела прочности (рис. 2) протекает в начальный период девулканизации (1 час), а затем предел прочности девулканизата уменьшается незначительно. Это связано с тем, что в течение первого часа происходит интенсивное разрушение химических связей резины и интенсивная диффузия компонентов мягчителя в структуру резины, скорость которой существенно замедляется при последующей выдержке.

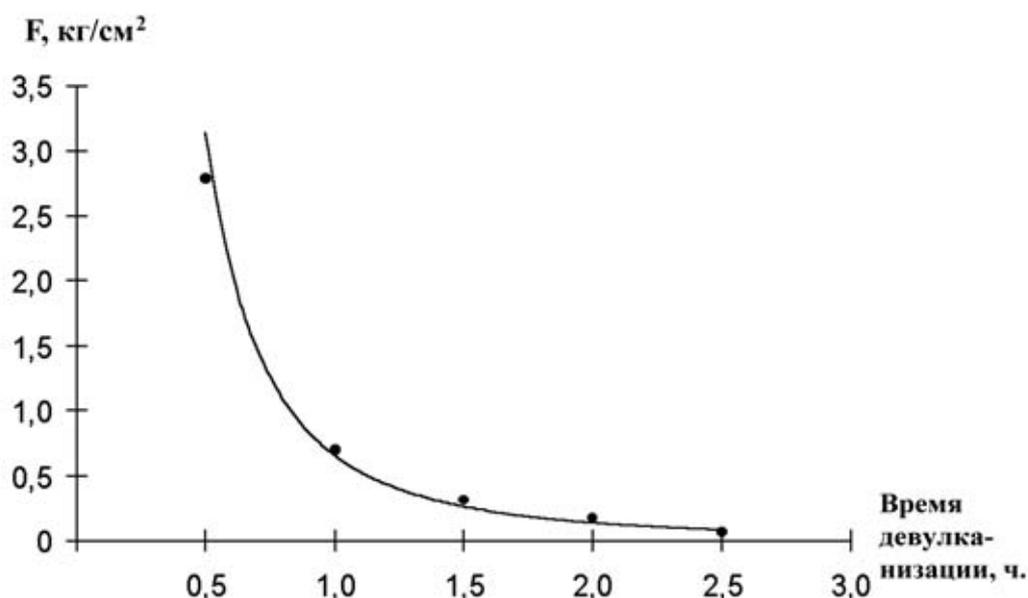


Рис. 2 – Влияние времени девулканизации на предел прочности девулканизата

Влияние количества поперечных химических связей в процессе их разрушения при комплексном воздействии температуры и компонентов мягчителя на предел прочности выражается прямолинейной зависимостью (рис. 3).

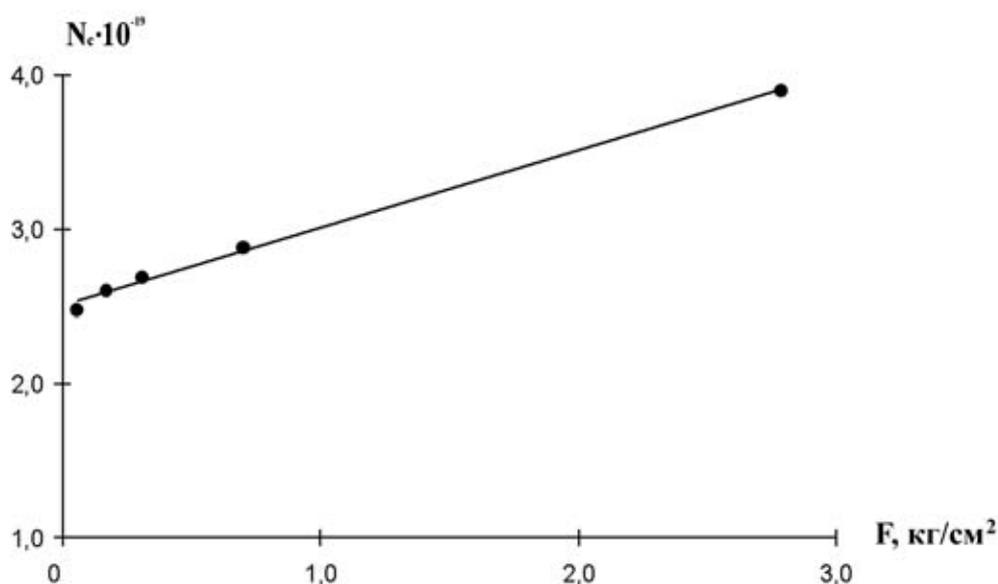


Рис. 3 – Влияние количества поперечных химических связей (N_c) на изменение предела прочности (F) девулканизата

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлено:

- общие закономерности изменения предела прочности и усилий, необходимых при переработке резин изношенных шин с использованием в качестве мягчителя отработанного масла при термохимической деструкции;
- влияние количества поперечных связей на изменение предела прочности и усилий, необходимых при переработке резин изношенных шин;
- возможно уменьшение проведения процесса набухания резин в мягчителе до 1 часа при достижении требуемой деструкции поперечных химических связей и удовлетворительной перерабатываемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т.1. – 1224 с.
2. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Учебное пособие. КГТУ. – Казань, 2002. – 604 с.
3. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф., Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. – 304 с.