

В.М. Макаров, Н.Л. Гурылева

Владимир Михайлович Макаров, Надежда Леонидовна Гурылёва (✉)

Кафедра охраны труда и природы, Ярославский государственный технический университет,
Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: makarovvm@ystu.ru, ngurileva@yandex.ru (✉)

СИНТЕЗ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА

Рассмотрен способ вторичного использования резин различного состава в измельченном состоянии путем их введения в полимеризационную среду при синтезе бутадиен-стирольного каучука. Показано, что резины, изготовленные на основе такого каучука, обладают более высокими физико-механическими показателями, чем при введении измельченного вулканизата при изготовлении этих смесей на вальцах, а также через регенерацию резин термомеханическим способом.

Ключевые слова: измельченный вулканизат, синтез каучука, набухание резин в мономерах, резиновые смеси и вулканизаты, физико-механические показатели

V.M. Makarov, N.L. Guryleva

Vladimir M. Makarov, Nadezhda L. Guryleva (✉)

Department of Labour Protection and Nature, Yaroslavl State Technical University, Moscow ave., 88,
Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: makarovvm@ystu.ru, ngurileva@yandex.ru (✉)

SYNTHESIS OF STYRENE BUTADIENE RUBBER IN PRESENCE OF GRINDED VULCANIZATE

The method for recycling of rubber of different composition in granular state by introducing them into the polymerization medium at the synthesis of butadiene-styrene rubber was considered. It was shown that rubber made on basis of such rubber, exhibits better physical and mechanical properties than at introducing grinded vulcanizate at producing these mixtures on rolls as well as through rubbers thermomechanical regeneration.

Key words: grinded vulcanizate, rubber synthesis, rubber swelling in the monomers, rubber mixtures and vulcanizates, physical and mechanical parameters

Вторичное использование предварительно измельченных амортизованных резин в различных резиновых смесях нашло широкое применение [1-5]. При этом прочностные свойства полученных резин во всех случаях снижаются на определенную величину, что может быть следствием неравномерного распределения жестких частиц измельченного вулканизата (ИВ), а также недостаточного количества химических связей между ним и молекулами каучука на границе раздела фаз.

Российскими учеными Догадкиным Б.А., Зачесовой Г.Н., Гулем В.Е., Кузьминским А.С., Лежневым И.Н., Альтзицером В.С., Печковской К.А., выполнен ряд исследований, в которых преследовалась цель увеличить степень взаимодействия измельченной резины с каучуком. Однако эти работы проводились при температурах 424-453 К, при которых уже возникает значительное разрушение структуры каучука, выступающего в роли как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы [6-9].

Этот недостаток частично устраняется на параметре сокоагуляции водной дисперсии резины и бутадиен-стирольного латекса [1], в результате чего полученные вулканизаты существенно превосходят показатели вулканизатов смесей, полученных на вальцах, по пределу прочности при разрыве, относительному удлинению, сопротивлению раздиру, динамическому модулю и выносливости при многократном растяжении.

В настоящей работе ставилась задача получить продукт в результате эмульсионной полимеризации при 293 К дивинила со стиролом в присутствии измельченных вулканизатов различного состава и провести комплекс статических и динамических испытаний по сравнению с контрольными образцами каучуков и резин, содержащих измельченный вулканизат, введенный на вальцах.

Определялась кинетика набухания в стироле и дивиниле образцов наполненных вулканизатов размером 10×10×2 мм на основе каучуков СКС-30 АРКМ-15, СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3, СКД и НК, изготовленных по стандартным рецептам (табл. 1). Степень набухания определялась по увеличению массы образца резины через определенный интервал времени после пребывания в соответствующем мономере.

Таблица 1

Состав резиновых смесей

Table 1. The composition of the rubber compounds

Ингредиенты	Количество мас.ч. на 100 мас.ч. каучука				
	СКС-30АРКМ-15	СКМС-30АРКМ-15	СКИ-3	СКД	НК
СКС-30АРКМ-15	100				
СКМС-30АРКМ-15		100			
СКИ-3			100		
СКД				100	
НК					100
Сера	2,0	2,0	1,0	2,0	3,0
Альтакс	1,5	1,2	0,6	-	-
Каптакс	-	-	-	-	0,9
Дифенилгуанидин	0,3	0,3	3,0	-	-
Сульфенамид	-	-	-	0,7	-
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарин технич.	2,0	2,0	1,0	2,0	0,5
Рубракс	-	-	-	5,0	-
Техуглерод П-234	50	50	30	-	50
Техуглерод П-803	-	-	-	50	-

Из рис. 1 видно, что в стироле процесс набухания происходит за 3-3,5 ч. В первый час набухание происходит с наибольшей скоростью. Все исследованные резины имеют наибольшую степень набухания (в 4-7 раз) в стироле. Наибольшую степень набухания в стироле имеют резины на основе СКИ-3 НК, а в дивиниле – резины на основе НК и СКД. Резина на основе СКИ-3 в дивиниле имеет наименьшую степень набухания.

Для проведения процесса полимеризации были приготовлены путем дробления с применением жидкого азота образцы измельченного вулканизата. Рецептура представлена в табл. 2 и 3, 4. Средний размер частиц не превышал 63 мкм.

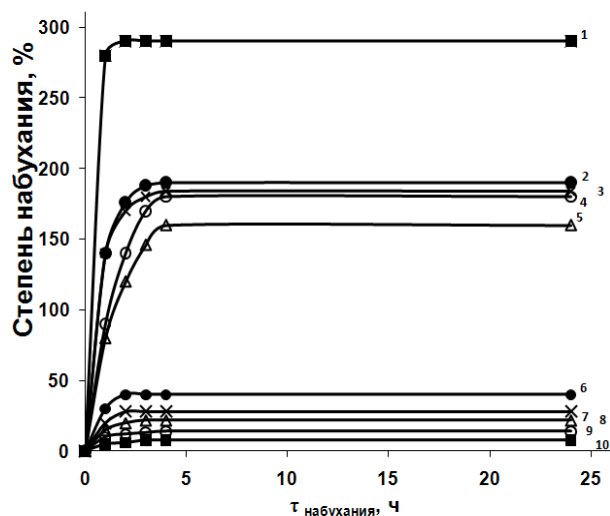


Рис. 1. Определение максимальной степени набухания резин в дивиниле и стироле: 1,2,3,4,5 – набухание резин в стироле; 6,7,8,9,10 – набухание резин в дивиниле; 1,10 – резина на основе СКИ-3; 2,6 – резина на основе НК; 3,7 – резина на основе СКД; 4,9 – резина на основе СКС-30АРКМ-15; 5,8 – резина на основе СКМС-30АРКМ-15

Fig. 1. Determination of the maximum degree of rubber swelling in divinyl and styrene. 1-5 – swelling in styrene; 6-10 - swelling in divinyl. 1,10 – rubber on basis of SKI-3; 3,7 - rubber on basis of SKD; 4,9 - rubber on basis of SKS-30 ARKM-15; rubber on basis of SKMS-30 ARKM-15

Таблица 2

Состав рецепта дробленой резины шифра Я-70-53
Table 2. The composition of the recipe of grinded rubber of I-70-53 trade mark

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
СКМС-30АРКМ-15	66,0	0
СКД	34,0	0
Сера	1,9	26
Сульфенамид	1,0	7
Оксид цинка	3,0	2
Канифоль	0,55	3
Масло ПН-6	19,0	22
Микрокристаллический воск	2,0	2
Олеиновая кислота	1,5	20
Фталевый ангидрид	0,5	3
Неозон «Д»	0,6	3
Сантофлекс АW	0,5	5
Техуглерод П-803	62	9 12 15 17
Каолин	3,7	3
Режим вулканизации: при 416 К, 50 мин		

Примечание: режим смешения характеризует минуту, на которой вводится ингредиент

Note: mixture condition characterizes a minute when ingredient was introduced

Таблица 3
Состав рецепта дробленой резины шифра Я-70-105
Table 3. Composition of recipe of grinded rubber of I-70-105 trade mark

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
НК	20,0	0
СКМС-30АРКМ-15	40,0	5
СКД	40,0	2
Сера	1,6	23
Сульфенамид	0,8	10
Оксид цинка	3,0	6
Стеарин технич.	2,0	6
Масло ПН-6	10,0	20
Микрокристаллический воск 4010NA	2,0	6
	1,0	7
Сантофлекс АW	2,0	8
Техуглерод П-803	62,0	11 13 15 17
Канифоль	1,0	3
Режим вулканизации: 416 К, 50 мин		

Примечание: см. табл. 2
Note: see Table 2

Таблица 4
Состав рецепта дробленой резины шифра С-1М
Table 4. The composition of the recipe of grinded rubber of С-1М trade mark

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
СКИ-3	60,0	0
СКД	40,0	0
Сера	1,7	26
Сульфенамид	1,4	24
Фталевый ангидрид	0,7	3
Оксид цинка	5,0	2
Канифоль	1,0	3
Стеарин технич.	2,0	2
Антилюкс	2,0	2
4010	1,0	3
Сантофлекс АW	2,0	5
Техуглерод П-803	55	6 9 12 17
Масло ПН-6	8	20
Режим вулканизации: 416 К, 80 мин		

Примечание: см. табл. 2
Note: see Table 2

Температура резиновой крошки в процессе дробления была менее 313 К, что предотвращало возможность возникновения термоокислительной деструкции.

Была также определена кинетика общего вымывания ингредиентов из измельченного вулканизата в стироле и дивиниле за 24 ч. Для этого из измельченного вулканизата отгонялся растворитель до постоянной массы и определялось ее уменьшение по сравнению с исходной величиной. Из рис. 2 видно, что наиболее интенсивное вымывание происходит в стироле за первые 2 ч.

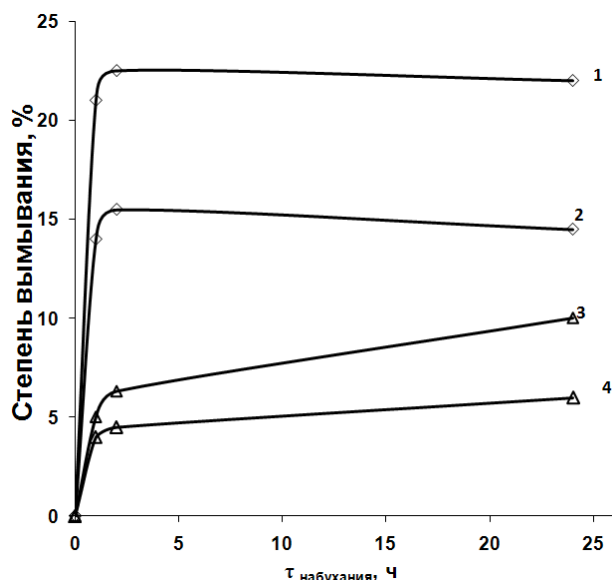


Рис. 2. Определение степени вымывания при набухании дробленой резины: 1,3 – дробленая резина шифра Я-70-53; 2,4 – дробленая резина шифра Я-70-105; 1,2 – набухание в стироле; 3,4 – набухание в дивиниле
Fig. 2. Determination of leaching degree at swelling grinded rubber: 1,3 – grinded rubber of Я-70-53; 2,4 – grinded rubber of Я-70-105; 1,2 – swelling in styrene, 3,4 – swelling in divinyl

Эмульсионная полимеризация проводилась в емкости 0,5 дм³ в термостате с водяным охлаждением при температуре 294±1 К по рецепту, состав которого приведен в табл. 5.

Таблица 5
Ингредиенты эмульсионной полимеризации бутадиен-стирольного каучука
Table 5. Ingredients for emulsion polymerization of styrene butadiene rubber

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров
Дивинил	32,00
Стирол	68,00
Резинат К	8,20
Лейканол	0,60
Синтетические жирные кислоты	0,60
КОН	0,16
Трилон Б	0,08
FeSO ₄	0,04
Ронгалит	0,30
КСL	1,3
Моногидроперекись диизопропилбензола	0,40
Додецилмеркаптан	0,20
Измельченный вулканизат	30,00

Степень конверсии определялась графически по содержанию сухого остатка в отобранной пробе латекса. Рецептура обеспечивала конверсию 60% за 1,5 ч без введения измельченного вулканизата. При увеличении количества активатора (три-

лон Б, FeSO₄ и ронгалит) с 0,3 мас.ч. до 0,4 мас.ч. при введении 30 мас.ч. измельченного вулканизата на 100 мас.ч. мономеров конверсия 70% достигалась за 6 ч. Щелочность полимеризационной среды не меняется при введении измельченного вулканизата, обладающего нейтральной поверхностью. Дальнейшее увеличение количества ИВ замедляет скорость полимеризации из-за поглощения им стирола. Для уменьшения поглощения стирола из полимеризационной среды измельченным вулканизатом было проведено его предварительное набухание в стироле в течение 1 ч.

Количество мономера, введенного набуханием, учитывалось при дозировании мономеров. При соотношении мономеров дивинил:стирол = 32:68 мас.ч. полимеризация устойчиво происходила за 3-4 ч.

Опытным путем установлено, что полимеризация в присутствии ИВ может проходить без введения в полимеризационную среду регулятора, так как сами частицы резины в процессе измельчения имеют на своей поверхности свободные радикалы, которые являются активными центрами и способны присоединяться к полимерному радикалу, регулируя тем самым рост молекулярных цепей полимера. Свойства вулканизатов определялись при изготовлении их на основе резиновой смеси, состав которой указан в табл. 6.

В табл. 7 приведены физико-механические показатели вулканизатов при различных способах

вторичного использования измельченной резины (на вальцах, при полимеризации, в виде регенерата марки РШ, полученного термохимическим способом). Видно, что введение ИВ при полимеризации обеспечивает получение более высокого уровня комплекса этих показателей. При этом стоимость 1 т бутадиен-стирольного каучука, содержащего 30 мас.ч. ИВ на 100 мас.ч. смеси мономеров, уменьшается на 5,9%.

Таблица 6

Стандартный рецепт испытываемой смеси
Table 6. Standard recipe for the mixture under test

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
СКМС-30АРКМ-15	100	0
Сера	2,0	27
Стеарин	2,0	5
Оксид цинка	5,0	8
Рубракс	5,0	5
Альтакс	0,6	8
Дифенилгуанидин	0,75	12
Техуглерод П-234	50,0	15 18 21
Дробленая резина (измельченный вулканизат)	30,0	2

Примечание: режим смешения характеризует минуту, на которой вводится ингредиент, дробленая резина вводилась на вальцах и при полимеризации

Note: mixture condition characterizes a minute when ingredient was introduced, the crushed rubber was introduced on rolls at polymerization

Таблица 7

Физико-механические показатели вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРКМ-15 при введении дробленой резины

Table 7. Physical and mechanical parameters of vulcanizates on basis of styrene butadiene rubber SKS-30ARKM-15 at the introduction of the grinded rubber

Шифр смесей	Способ введения	Предел прочности при разрыве, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Динамическая выносливость при многократном растяжении на 250 %, тыс. циклов	Истираемость, см ³ /квт. ч	Сопротивление раздиру, кгс/см
Я-70-53	На вальцах	122	490	16	2,8	313	73
	При полимеризации каучука	162	510	20	5,0	323	79
Я-70-105	На вальцах	125	513	16	5,5	290	70
	При полимеризации каучука	145	530	24	9,8	261	76
С-1М	На вальцах	160	588	16	3,4	335	64
	При полимеризации каучука	194	511	24	5,0	316	67
Смесь, приготовленная на основе каучука СКС-30АРКМ-15, содержащая 30 мас. ч. регенерата		124	528	20	1,9	494	62

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макаров В.М., Дроздовский В.Ф.** Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л.: Химия. 1986. 248 с.
2. **Макаров В.М., Фролова Е.А.** Химико-технологические системы и способы их совершенствования. Ярославль: Изд-во ЯПИ. 1990. 98 с.
3. **Макаров В.М., Гурьлёва Н.Л.** Охрана труда и окружающей среды в резиновой промышленности (заводы РТИ). Ярославль: Изд-во ЯГТУ. 2014. 120 с.
4. **Grübler A.** Technology and Global Change. Cambridge, UK.: Cambridge University Press. 1998.
5. **Kesler E.** Mineral Resourcer, Economics, and the Environment. New York: Macmillan. 1994.
6. **Зачесова Г.Н., Догадкин Б.А.** А.С. № 151021. Опубл. бюл 1962. № 20.
7. **Кузьминский А.С., Лежнев И.Н.** // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 5. С. 539-540.
8. **Догадкин Б.А., Титорский И.П., Тугов И.И., Альтзитсер В.С.** А.С. № 139836. Опубл. бюл. 1961. №14.
9. **Гуль В.Е.** Регенерация и другие методы переработки старой резины. М.: Химия. 1966. 196 с.

REFERENCES

1. **Makarov V.M., Drozdovskiy V.F.** Use of worked tires and wastes of rubber product manufacturing. L.: Khimiya. 1986. 248 p. (in Russian).
2. **Makarov V.M., Frolova E.A.** Chemical technological systems and methods of its improvement. Yaroslavl: YaPU. 1990. 98 p. (in Russian).
3. **Makarov V.M., Guryleva N.L.** Labour protection and environment in rubber industry. Yaroslavl: YaGTU. 2014. 120 p. (in Russian).
4. **Grübler A.** Technology and Global Change. Cambridge, UK.: Cambridge University Press. 1998.
5. **Kesler E.** Mineral Resourcer, Economics, and the Environment. New York: Macmillan. 1994.
6. **Zachesova G.N., Dogadkin B.A.** Inventor sertificate of RF № 151021. // Bull.Izobr. 1962. N 20. (in Russian).
7. **Kusminskiy A.S., Lezhnev I.N.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1950. V. 24. N 5. P. 539-540 (in Russian).
8. **Dogadkin B.A., Tutorskiy I.P., Tugov I.I., Altitser V.S.** Inventor sertificate of RF № 139836. // Bull. Izobr. 1961. N 14. (in Russian).
9. **Gul V.E.** Regeneration and other methods of re-treatment of old rubber. M.: Khimiya. 1966. 196 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 04.02.2016

Принята к печати 29.02.2016