

Рециклинг полимерных материалов с использованием этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола

Recycling of polymer materials using ethylene vinyl acetate and styrene block copolymer

И.Е. МЖАЧИХ, Н.В. КОСТРОМИНА, Т.П. КРАВЧЕНКО, И.Ю. ГОРБУНОВА

I.E. MZHACHIKH, N.V. KOSTROMINA, T.P. KRAVCHENKO, I.YU. GORBUNOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia

kostromina.n.v@muctr.ru

Представлена технология получения высоконаполненных композиционных материалов на основе этиленвинилацетата (ЭВА) и блок-сополимера стирола (СБС). В качестве наполнителя использовалась резиновая крошка, полученная при переработке автопокрышек. Определена рабочая температура активации резиновой крошки, а именно температура вулканизации несшитой части – 170°C. Установлено количество несшитой части в резиновой крошке – не менее 2%. При использовании смесового связующего получены композиции с повышенными деформационно-прочностными свойствами.

Ключевые слова: резиновая крошка, этиленвинилацетат, блок-сополимер стирола, высоконаполненные композиционные материалы, деформационно-прочностные свойства

The technology for obtaining highly filled composite materials based on ethylene vinyl acetate (EVA) and styrene block copolymer (SBS) is presented. Crumb rubber from recycling tires was used as a filler. The working temperature of rubber crumb activation has been determined, namely, the vulcanization temperature of the non-crosslinked part is 170°C. The amount of non-crosslinked part in the rubber crumb was established to be not less than 2%.

Keywords: crumb rubber, ethylene vinyl acetate, styrene block copolymer, highly filled composite materials, deformation-strength properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-43-45

Проблема утилизации продуктов переработки автопокрышек приобрела в настоящее время особую актуальность во всем мире в связи с резким увеличением количества автомобилей. Вследствие высокой стойкости к воздействию внешних факторов окружающей среды резинотехнические изделия и шины разрушаются чрезвычайно медленно. Окружающая среда подвергается длительному воздействию вредных выделений, в том числе канцерогенных и токсичных веществ, выделяющихся в воздух и мигрирующих в грунтовые воды. Одним из путей утилизации значительных объемов резиновой крошки является вовлечение её в производство полимерных композиционных материалов [1–4]. Целесообразность такого способа модификации определяется не только экологической составляющей, но и возможностью вторично использовать специфические свойства каучука – эластичность, составляющую основу резины.

В работе использовался активный резиновый порошок, получаемый методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Исходное сырье для получения модификатора – отработанные автомобильные покрышки, фракционный состав резинового порошка включает частицы не более 0,5 мм.

Резиновые частицы были получены в результате «шокового» нагрева во внутренней камере роторного диспергатора. Такой способ измельчения позволяет обеспечить сохранение в резине имеющихся антиокислителей и антистарителей. Эти компоненты, переходя в полимерный композит, повышают его стойкость к воздействию кислорода воздуха, замедляют процессы старения [1]. Был проведен сравнительный анализ свойств резиновой крошки производства ООО «Чеховский регенератный завод» (РЧС) и ООО «Втор-Ресурс», г. Санкт-Петербург (РКС).

На рис. 1 представлено изменение количества золь-фракции при кипячении образцов резиновой крошки в ацетоне.

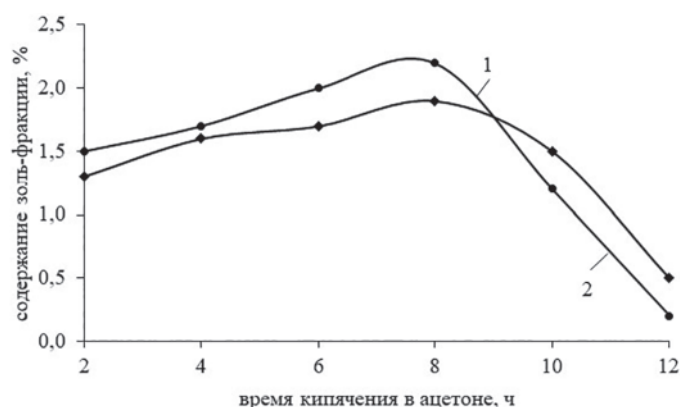


Рис. 1. Изменение количества золь-фракции при кипячении образцов резиновой крошки в ацетоне.

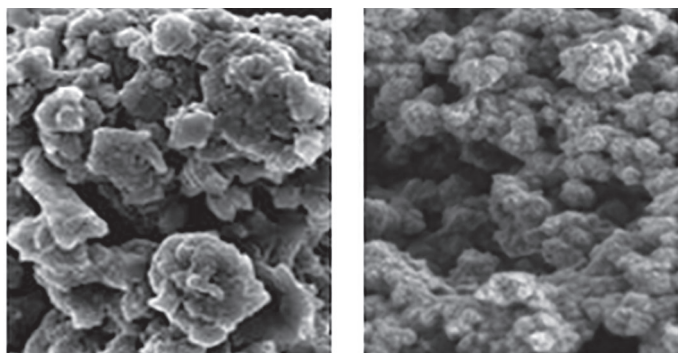
Установлено, что по истечении 6 ч воздействия паров кипящего ацетона масса образцов РК уменьшилась на 2%. Далее при кипячении в течение 12 ч масса образцов несколько возросла (наблюдалось снижение растворимой части – золь-фракции). Наблюдаемая экстремальная зависимость золь-фракции связана с тем, что в начале процесса увеличивается количество растворимой части в результате вымывания несшитой части каучука и, возможно, пластификаторов и добавок в резиновой крошке. Затем лимитирующими являются процессы набухания резиновой крошки, что и приводит к повышению массы образцов.

В работе были определены температуры вулканизации несшитой части резиновой крошки различного производства. На гидравлическом прессе ГПР-1 были получены таблетки при различных температурах и давлении. Прессование осуществляли в пресс-форме, имеющей 4 гнезда. В формующие гнезда холодной пресс-формы

засыпали резиновую крошку, уплотняли, вставляли пуансоны и далее разогревали с помощью нагревателя до температуры 150°C и 170°C. После чего осуществляли прессование при давлении 100 кгс/см². Форма выдерживалась при этом давлении 2 ч, а затем охлаждалась и распрессовывалась. Размер полученных таблеток составил 15±0,2×10 мм.

Надо отметить, что при температуре 150°C и рабочем давлении 100 кгс/см² образцы РКЧ и РКС рассыпались, а при температуре 170°C и рабочем давлении 100 кгс/см² образцы РКЧ и РКС запрессовались. Таким образом, температура вулканизации несшитой части резиновой крошки образцов РКЧ и РКС составила 170°C.

На рис. 2 приведены данные электронной микроскопии, демонстрирующие морфологические особенности частиц активного резинового порошка. Каждая частица такого порошка состоит из множества слабосвязанных резиновых фрагментов размером от 3 до 50 мкм.



а) РКЧ;

б) РКС

Рис. 2. Микрофотографии частиц активного резинового порошка (×500).

В работе использовались коммерческие марки этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола – СБС. Блок-сополимер стирола был представлен маркой Kraton D1102, этиленвинилацетат – маркой ЭВА 11306-075 с содержанием винилацетатных групп 18%. В работе были исследованы композиты на основе этиленвинилацетата, блок-сополимера стирола и резиновой крошки.

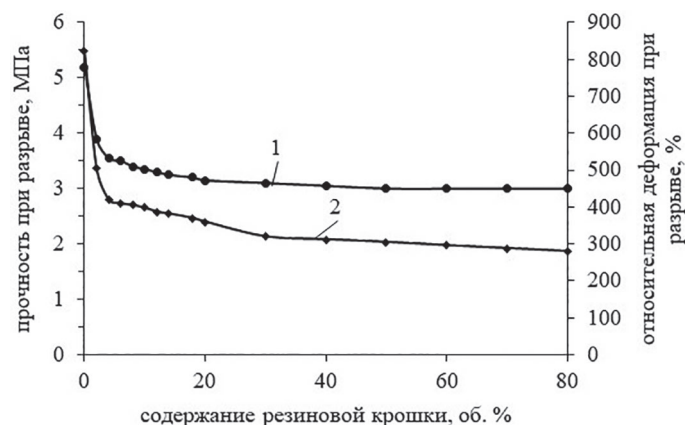


Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве материалов на основе этиленвинилацетата от содержания резиновой крошки. 1 – концентрационная зависимость прочности при разрыве; 2 – концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве.

Приготовление композиций проводили на лабораторном экструдере. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм, зазор – 1 мм, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Применялась экструзионная установка с двумя зонами обогрева, с диаметром шнека 32 мм, длина шнека – 12 D, частота вращения шнека – 25 об./мин. Температура в зонах экструдера поддерживалась на уровне 120 и 130°C. Формование образцов проводилось методом открытого прессования на гидравлическом прессе. Заранее подготовленную форму устанавливали в пресс и прогревали до температуры формования материала (170°C), температуру контролировали с помощью термопары. После достижения требуемой температуры форму извлекали из пресса, на дно формы помещали полиамидную пленку, загружали необходимую навеску материала, сверху помещали полиамидную пленку.

Затем форму устанавливали в пресс и выдерживали под давлением 100 кгс/см² в течение 10 мин. После распрессовки форму извлекали из пресса и вынимали образец. Перед испытаниями образцы выдерживали в течение 7 суток для прохождения остаточных процессов релаксации. Деформационно-прочностные характеристики образцов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной разрывной испытательной машине при скорости растяжения 20 мм/мин (рис. 3).

Концентрационную зависимость прочности при разрыве, представленную на рис. 3, можно условно разделить на две области: в области малых степеней наполнения (содержание резиновой крошки – менее 2 об.%) значения прочности при разрыве резко уменьшаются, а во второй области (содержание резиновой крошки – более 2 об.%) прочность при разрыве практически не изменяется. Концентрационную зависимость относительного удлинения при разрыве также можно разделить на две области: в первой области при введении 2 об.% резиновой крошки относительное удлинение при разрыве композита уменьшается с 822% до 280%. Во второй области наблюдается монотонное снижение (с небольшой скоростью) относительного удлинения при разрыве с ростом концентрации наполнителя. Полученные результаты согласуются с данными о влиянии эластичного наполнителя на свойства композитов, представленными в литературе [5–7].

Микрофотографии процесса растяжения и разрыва композитов представлены на рис. 4.

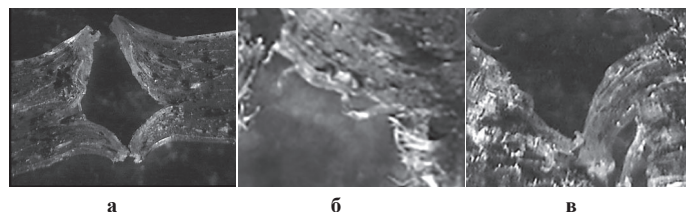


Рис. 4. Микрофотографии поверхности разрушенных материалов на основе этиленвинилацетата. а) 4 об.% резиновой крошки; б) 8 об.% резиновой крошки; в) 12 об.% резиновой крошки.

Из приведенных снимков видно, что причиной разрушения композита является образование ромбовидных пор. Адгезионная прочность между этиленвинилацетатом и резиновой крошкой обусловлена наличием полярных винилацетатных групп в сополимере и кислородсодержащих групп на поверхности наполнителя. В наполненных композитах частицы наполнителя способны деформироваться совместно с полимерной матрицей, как представлено на схеме (рис. 5) [8–9].

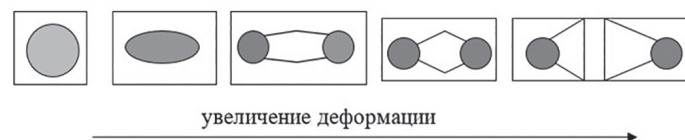


Рис. 5. Схема деформации наполненных образцов.

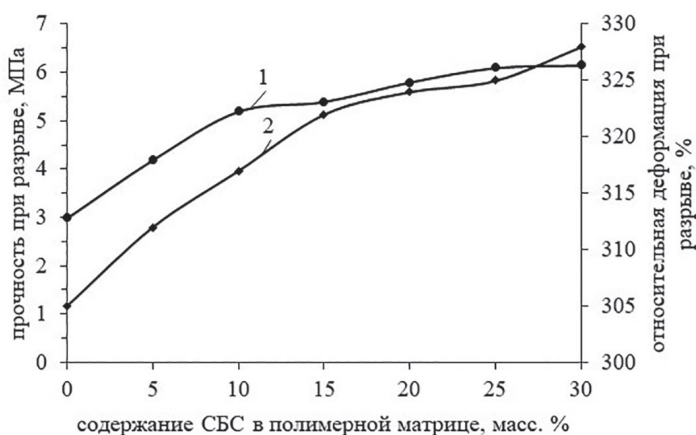


Рис. 6. Зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве материалов на основе этиленвинилацетата от содержания стирольного блок-сополимера (содержание резиновой крошки – 50 об.%). 1 – концентрационная зависимость прочности при разрыве; 2 – концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве.

Были приготовлены шесть наполненных композиций, содержащих в полимерном связующем от 5 масс.% до 30 масс.% СБС. Деформационно-прочностные зависимости этих композиций от содержания стирольного блок-сополимера в полимерной матрице представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что введение стирольного блок-сополимера привело к повышению уровня максимальной нагрузки в момент разрушения образцов в 3 раза. Наилучшие результаты получены при использовании связующего, в состав которого введено 30 масс.% СБС. При этом данному составу свойственна наибольшая деформация до разрушения, что свидетельствует о его повышенной эластичности.

Установлено, что использование этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола позволяет получить высоконаполненные полимерные композиты с повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания резинонаполненных композитов, содержащих до 80 об.% наполнителя.

Литература

1. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Рециклинг отходов резинотехнических изделий (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. №1. С. 6–24.
2. Fazli A., Rodrigue D. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers // Materials. 2020. N13 (3). P. 782–813.
3. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П., Перфильев А.А. Альтернативная технология изготовления резиновых изделий из продуктов рециклинга автомобильных шин // Каучук и резина. 2017. Т. 76. №3. С. 172–175.
4. Kakroodi A.R., Rodrigue D. Highly filled thermoplastic elastomers from ground tire rubber, maleated polyethylene and high density polyethylene // *Plastics Rubber and Composites*. 2011. Vol. 42. N3. P. 115–122.
5. Kontareva T.A., Kechek'yan A.S., Sinevich E.A., Serenko O.A. Features of the deformation behaviour of particulatefilled composites based on polyethylene and rubber particles at elevated temperatures // *International Polymer Science and Technology*. 2014. Vol. 41. N2. P. 37–44.
6. Костромина Н.В., Борисова В.С., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С. Исследование высоконаполненных композиционных материалов на основе термопластов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. №3 (152). С. 34–37.
7. Контарева Т.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. Влияние свойств матричного полимера на деформационные характеристики дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. №5. С. 799–804.
8. Контарева Т.А., Александров А.И., Кечекьян А.С., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. Механизм разрушения высоконаполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2013. Т. 19. №2. С. 154–162.
9. Jiang Tao Zhang, Song Dan Ping, Zhang Me, Zhai Peng Cheng. Microstructure Deformation and Fracture Mechanism of Highly Filled Polymer Composites under Large Tensile Deformation // *Journal of Physics Conference Series*. 2014. Vol. 419. N 1. P. 123–131.