

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

© 2000 г. Г. М. Трофимова\*, Д. Д. Новиков\*, Л. В. Компаниец\*, Т. И. Мединцева\*,  
Ю. Б. Ян\*\*, Э. В. Прут\*

\*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук  
693002 Южно-Сахалинск, ул. Науки, 5

Поступила в редакцию 10.06.1999 г.  
Принята в печать 12.01.2000 г.

Проанализирована резиновая крошка, полученная измельчением амортизированных шин методом “оzoneного ножа” и упруго-деформационным способом. Исследовано влияние метода измельчения на распределение частиц крошки по размерам, содержание золь-фракции в частицах и количество двойных связей на поверхности частиц. Прессованием резиновой крошки, ее смесей с вулканизирующими агентами (серой, сульфенамид-Ц), а также ее смесей с ПЭ получены различные монолитные материалы. Показано, что композиции на основе резиновой крошки, полученной методом “оzoneного ножа”, имеют более низкие, предельные значения прочности и относительного удлинения, чем композиции на основе крошки, полученной упруго-деформационным методом. Обсуждается влияние структуры поверхности резиновой крошки на физико-механические параметры материала на ее основе.

Утилизация изношенных шин в настоящее время является актуальной экологической проблемой. Наиболее эффективна с точки зрения вторичного использования резиновых отходов их переработка, включающая измельчение с получением крошки различной дисперсности. В данном случае не просто избавляются от отходов, но и вторично используют содержащееся в них ценное полимерное сырье. Резиновая крошка, полученная измельчением отработанных резиновых изделий, может широко применяться как наполнитель для резиновых и термопластичных композиций.

Сейчас существует несколько технологий измельчения резиновых отходов: криогенная, валковая, высокоскоростной рез [1], упруго-деформационная [2] и метод “оzoneного ножа” [3]. Эти технологии отличаются температурным режимом измельчения и характером механических воздействий на перерабатываемый материал. В результате резиновая крошка отличается фор-

мой частиц, степенью разветвленности поверхности, спектром продуктов деструкции.

Влияние морфологии резиновой крошки, полученной из изношенных шин криогенным, валковым и упруго-деформационным способами, на деформационно-прочностные свойства резино-пластов на основе этой крошки и ПЭНП было исследовано в работе [4]. Оказалось, что предельные механические характеристики (прочность и относительное удлинение) данных резино-пластов зависят как от удельной поверхности частиц, так и от их формы.

В процессе измельчения резин механические воздействия инициируют различные химические процессы: окисление, деструкцию, вторичное структурирование, что существенно влияет на поведение получаемого материала в композиции. Так, в работе [5] показано, что степень равновесного набухания частиц, полученных упруго-деформационным методом, понижается с уменьшением их размера. Данный эффект связан с процессом вторичного структурирования, который обусловлен

тем, что золь-фракция локализуется на поверхности частиц. Удаление золь-фракции с поверхности измельченных частиц резины приводит к значительному повышению механических характеристик композиций резина – резиновая крошка [6].

В настоящей работе проводили измельчение амортизованных шин методом “оzoneного ножа” и упруго-деформационным методом и исследовали влияние способа измельчения на механические свойства материалов на основе полученной резиновой крошки. Наряду с композициями резиновая крошка–термопластичный полимер (ПЭНП, ПЭВП) изучали материалы, на 100% состоящие из крошки, используя метод пресс-порошковой вулканизации [7].

Обычно получение изделий из композиций, содержащих резиновую крошку, состоит из нескольких стадий, таких как смешение с вулканизирующими агентами в сыпучем состоянии, смешение с термопластичными полимерами выше их температуры плавления (стеклования) и формование в прессе. Сущность метода пресс-порошковой вулканизации заключается в прессовании сыпучей смеси с вулканизирующими агентами. В этом случае материал можно получить, используя одну только резиновую крошку.

Упруго-деформационный метод измельчения амортизованных шин является одним из перспективных методов утилизации резин [2, 8] Этот метод реализован в промышленности .

Метод “оzoneного ножа” является принципиально новым способом утилизации шин. Он заключается в обработке шины небольшими концентрациями озона при ее динамическом нагружении [3]. Реакция озона с материалом шины в зонах, где создается наибольшая концентрация напряжений, ускоряется столь значительно, что происходит разрушение материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резиновую крошку получали измельчением амортизованных шин методом “оzoneного ножа” (“ОН-крошка”) [3]. Для сравнения с крошкой, получаемой измельчением упруго-деформационным методом, “ОН-крошку” дополнительно измельчали на роторном диспергаторе (“УДИ-крошка”) [5].

Для определения фракционного состава “ОН-крошку” просеивали на стандартном наборе сит и отбирали фракции с размером частиц  $d \leq 0.315$  мм,  $0.315 \leq d \leq 0.63$  мм,  $0.63 \leq d \leq 1.0$  мм,  $1.0 \leq d \leq 1.6$  мм. Данные ситового анализа “ОН-крошки” приведены ниже.

$d, \text{мм}$	$\leq 0.315$	0.315–0.63	0.63–1.0	1.0–1.6
Содержание фракций, мас. %	7.0	27.0	34.0	32.0

Видно, что размер частиц основной доли резиновой крошки лежит в интервале  $0.315 \leq d \leq 1.0$  мм.

Анализ золь-фракции резиновой крошки проводили экстракцией в приборе Сокслета в ацетоне при  $56^{\circ}\text{C}$ , а затем в толуоле при  $110^{\circ}\text{C}$ .

Количество двойных связей на поверхности резиновой крошки измеряли методом озонолиза на приборе АДС-1.

Прессованию подвергали дисперсные системы трех типов: 1) резиновую крошку; 2) резиновую крошку с добавкой вулканизующих агентов: серы и сульфенамида-Ц; 3) смеси резиновой крошки с ПЭ, содержание которого в смеси изменяли от 11 до 33 мас.%; использовали ПЭНП марок 158-03-070 и 108-03-02, а также ПЭВП марок 277-73 и 209-08-040 с показателем текучести расплава 7, 2, 21 и 4 соответственно.

Введение в резиновую крошку вулканизующих агентов проводили на двухроторном смесителе типа “Брабендер” при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут.

Пластиинки для механических испытаний толщиной от 0.5 до 1.5 мм прессовали при давлении 10 МПа и температуре  $190^{\circ}\text{C}$  в течение 10 и 40 мин с последующим охлаждением проточной водой до комнатной температуры. Из полученных пластин вырезали образцы в форме двусторонних лопаток с размером рабочей части  $35 \times 5$  мм.

Механические испытания проводили на машине “Инстрон-1122” в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин и комнатной температуре. Из диаграмм напряжение  $\sigma$  – удлинение  $\varepsilon$  вычисляли начальный модуль упругости  $E$ , предельные значения прочности  $\sigma_p$  и удлинения  $\varepsilon_p$ . Результаты усредняли по пяти–шести образцам.

**Таблица 1.** Содержание золь-фракции в “ОН-крошке” в зависимости от размера частиц

$d$ , мм	Содержание золь-фракции, мас. %		
	I	II	III
$d_{\min} - d_{\max}$	13.4	6.6	20.0
$d_{\min} - 0.315$	14.5	11.6	26.1
0.315–0.63	13.5	6.3	19.8
0.63–1.0	13.2	5.8	19.0
1.0–1.6	13.4	6.9	20.3

Примечание. I и II – фракции, растворимые в ацетоне и толуоле соответственно;  $d_{\min}$  и  $d_{\max}$  – минимальное и максимальное значения  $d$  в нефракционированной по размеру частиц крошки.

Электронно-микроскопические исследования резиновой крошки проводили на электронном сканирующем микроскопе JSM-35C фирмы “Jeol” (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как подчеркивалось ранее, процесс измельчения резин не сводится только к механическим изменениям, при этом протекают и химические процессы (окисление, деструкция, вторичное структурирование). Интенсивность химических процессов, протекающих при получении резиновой крошки, можно охарактеризовать с помощью гель-оль-анализа.

В табл. 1 приведено количество золь-фракций для частиц “ОН-крошки” различных размеров. При экстракции ацетоном из резиновой частицы извлекается основная масса не включенных в вулканизационную сетку органических веществ: антиоксидантов, пластификаторов, продуктов их превращения, а также мягчителей, активаторов и модификаторов, используемых в процессе приготовления резин. Оказалось, что содержание фракции, растворимой в ацетоне, не зависит от размера частиц крошки и составляет 13–14 мас. %. Это значение на ~3% ниже, чем соответствующая величина для крошки, полученной упруго-деформационным методом.

При экстракции толуолом извлекаются фрагменты вулканизационной сетки, продукты механодеструкции и не связанные в сетку молекулы каучука. Из табл. 1 видно, что для основной доли “ОН-крошки” ( $d > 0.315$ ) содержание фракции, растворимой в толуоле, не зависит от размера частиц и составляет 6–7 мас. %. Эта величина превышает в 2–3 раза аналогичную величину крошки, полученной упруго-деформационным методом (2–4 мас. %) [6]. В последнем случае содержание фракции, растворимой в толуоле, возрастает с увеличением размера частиц. Суммарное количество материала, экстрагированного из резиновой крошки для упруго-деформационного метода (18.5–19.5 мас. %) отличаются незначительно и для метода “озонного ножа” (19.5–20.5 мас. %). Исключение составляют частицы с размером  $\leq 0.315$  мм, полученные методом “озонного ножа”, в которых суммарная золь-фракция составляет 26.1 мас. % (табл. 1).

Таким образом, суммарные степени завершенности химических реакций, протекающих при измельчении рассматриваемыми методами, практически одинаковы для частиц, размер которых превышает 0.315 мм. Для частиц, размер которых ниже 0.315 мм, суммарная степень завершенности реакций при измельчении методом “озонного ножа” выше, чем в случае упруго-деформационного метода.

Данные результаты можно интерпретировать на основе следующей модели. Согласно работе [5], частицы измельченной резины состоят из плотного ядра и рыхлого внешнего слоя. Так как процесс механодеструкции протекает вблизи поверхности частиц, молекулы растворителя легко и быстро диффундируют во внешний слой и с трудом проникают в более плотное ядро. Это и обуславливает различие в содержании фракций, растворимых в ацетоне и в толуоле, для резиновой крошки, полученной упруго-деформационным методом и методом “озонного ножа”. Поскольку процесс упруго-деформационного измельчения сопровождается интенсивным перемешиванием материала, золь-фракция отдельной частицы, локализованная на ее поверхности, распределяется по всему ансамблю частиц, образующихся при измельчении, в соответствии с их сорбционной способностью.

При измельчении методом “озонного ножа” такого перераспределения не происходит. Вследствие этого содержание фракции, растворимой в ацетоне, которую составляют соединения, вымы-

ваемые из внешнего слоя, для упруго-деформационного метода измельчения должно быть выше, чем для метода "оzoneного ножа", что и наблюдается экспериментально.

В то же время в методе "оzoneного ножа" вследствие диффузии озона внутрь частиц пространственная глубина протекания реакции деструкции больше, чем при упруго-деформационном методе измельчения. Поэтому количество фракции, растворимой в толуоле и получаемой вымыvанием соединений из более плотного ядра, будет больше для метода "оzoneного ножа", чем для упруго-деформационного метода измельчения. Повышенное содержание фракции, растворимой в толуоле, для частиц с размером ниже 0.315 мм при измельчении методом "оzoneного ножа", по всей вероятности, вызвано тем, что в данном случае деструкция протекает интенсивнее. Это является следствием уменьшения характерного времени диффузии озона  $\tau_D = r^2/D$ , где  $r$  – размер частицы,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии озона в порах.

Таким образом, золь-фракция локализуется на поверхности частиц, полученных упруго-деформационным методом измельчения, и в основном внутри частиц "оzoneного ножа".

Данный вывод подтверждается и измерением количества двойных связей на поверхности частиц. Оказалось, что количество двойных связей на поверхности "УДИ-крошки" ( $3.3 \times 10^{-5}$  моль/г), на 5 порядков выше, чем на поверхности "ОН-крошки" (3.3 моль/г).

Различие в строении поверхности двух видов резиновой крошки четко видно и на микрофотографиях (рис. 1а, 1б). Нефракционированные по размеру частиц образцы "УДИ-" и "ОН-крошки" выглядят как большие агломераты. При этом крупные частицы "УДИ-крошки" имеют слабо развитую поверхность, а мелкие частицы – сильно развитую поверхность. Крупные частицы "ОН-крошки" характеризуются слабо развитой поверхностью. Дополнительное измельчение "ОН-крошки" на одношнековом экструдере и выделение фракции с  $d \leq 0.315$  мм приводит к резкому увеличению поверхности частиц (рис. 1в). Иначе говоря, "ОН-крошка" практически превращается в "УДИ-крошку", что видно из сравнения рис. 1в данной статьи и рис. 2б из работы [4]. Такое резкое различие в строении поверхности двух видов резиновой крошки, естественно, должно влиять на упруго-деформационные характеристики материалов, получаемых на их основе.

Как уже подчеркивалось, представляют интерес композиции на основе одной только резино-

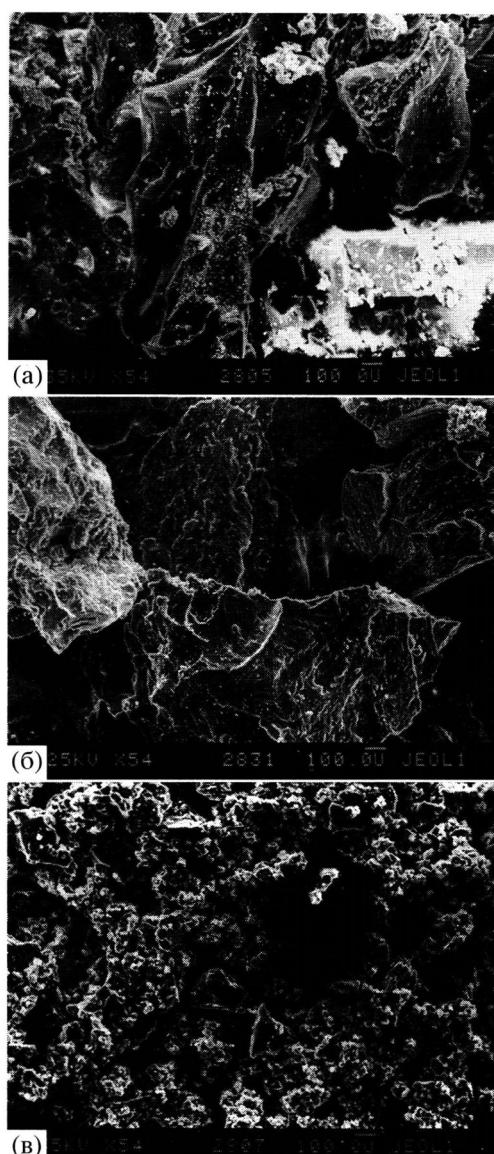


Рис. 1. Микрофотографии резиновой крошки, полученной различными методами измельчения: а – "УДИ-крошка" – исходная; б – "ОН-крошка" – исходная; в – "ОН-крошка", дополнительно измельченная упруго-деформационным методом,  $d \leq 0.315$  мм,  $\times 54$ .

вой крошки, изготовленные как в присутствии вулканизующей смеси, так и без нее.

При прессовании резиновой крошки в начале уплотнения происходят преимущественно структурные деформации, т.е. взаимное перемещение и переупаковка частиц, разрушение слабых агрегатов частиц. При этом развиваются главным образом упругие деформации. С ростом нагрузки величина структурных деформаций снижается. Начинает преобладать взаимное перемещение

**Таблица 2.** Влияние дисперсности “ОН-крошки” на механические характеристики материала на ее основе

$d$ , мм	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
$d_{\min}-d_{\max}^*$	1.5	72.0	5.7
$d_{\min}-0.315$	2.1	77.4	16.7
0.315–0.63	1.6	80.1	6.7
0.63–1.0	1.4	70.7	6.6

\* Нефракционированная крошка.

**Таблица 3.** Механические характеристики материала на основе “ОН-крошки” с  $d \leq 0.315$  мм, смешанной с вулканизирующими агентами в аппарате “Брабендер”

$c_S$ , мас. %	$c_{CA}$ , мас. %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
0	0	2.1*	77.4*	16.7*
0	0	1.5**	120**	4.1**
1	1	4.8	140	7.6
1	2	1.3	28.4	8.7

Примечание.  $c_S$  и  $c_{CA}$  – концентрация серы и сульфенамида-Ц в смеси.

\* Для исходной крошки.

\*\* Для крошки, пропущенной через смеситель “Брабендер”.

(сдвиг) частиц, сопровождающееся их частичным разрушением, изменением формы и внутренней пористости. Это приводит к увеличению числа контактов и зацеплений между структурными элементами, в результате чего должна образовываться монолитная пластина. Наличие реакционноспособных групп в поверхностном слое должно приводить к образованию химических связей между частицами и улучшению механических свойств.

Механические характеристики, такие как пределы прочности  $\sigma_p$  и удлинения  $\epsilon_p$  при растяжении, для пресс-материалов должны зависеть от дисперсности частиц: чем больше размер частиц, тем меньше контактов между ними и, следовательно, меньше  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$ .

Действительно, в работе [5] было установлено, что с увеличением размера частиц “УДИ-крошки” значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  уменьшаются.  $\sigma_p$  падает от 2.1 МПа для крошки с размером частиц  $\leq 0.315$  мм до 1.5 МПа для частиц с размером  $1 \leq d \leq 2$  мм, т.е. на 28%. При этом  $\epsilon_p$  уменьшается от 136 до 100%, т.е. на 36%.

Аналогичное изменение  $\sigma_p$  наблюдается и для “ОН-крошки” (табл. 2). Вместе с тем, в случае “ОН-крошки”  $\sigma_p$  падает резче, и величина  $\sigma_p \sim 1.4$  МПа достигается уже для частиц с размером  $0.63 \leq d \leq 1$  мм. Величина  $\epsilon_p$  для “ОН-крошки” существенно меньше, чем для “УДИ-крошки”.

Уменьшением числа контактов и зацеплений между частицами можно объяснить и поведение модуля упругости  $E$ . Как видно из табл. 2, значение  $E$  падает более, чем в 2 раза при переходе от частиц с размером  $d \leq 0.315$  мм к частицам с размерами от 0.315 до 0.63 мм.

Необходимо отметить, что монолитные образцы в виде пластин из “ОН-крошки” получаются только при толщине пластины  $\sim 0.5$  мм. При больших толщинах пластин не удается получить монолитные образцы ни при каких температурах, давлениях и временах прессования. Измельчение же нефракционированной “ОН-крошки” упругодеформационным методом обеспечивало возможность формирования монолитного материала толщиной до 1.5 мм.

Для получения материала с более высокими значениями механических характеристик в резиновую крошку вводили вулканизующие агенты – серу и сульфенамид-Ц. Однако в процессе приготовления смеси размер частиц резиновой крошки не остается постоянным, а изменяется вследствие диспергирования при смешении в аппарате “Брабендер”. Степень диспергирования частиц разного исходного размера оказывается различной.

Для исследования была выбрана “ОН-крошка” с размером частиц  $d \leq 0.315$  мм. Пропускание этой крошки через смеситель “Брабендер” приводит к тому, что свойства полученного из нее материала изменяются:  $\sigma_p$  и  $E$  уменьшаются, а  $\epsilon_p$  возрастает (табл. 3, строки 1 и 2). По-видимому, наряду с дроблением частиц крошки происходит их агломерация, и дисперсность фракции изменяется.

При смешении с вулканизующей системой (1 мас. % каждого компонента) и последующей вулканизации предельные значения прочности и удлинения возрастают, а модуль упругости падает (табл. 3). При увеличении содержания сульфенамида-Ц в вулканизующей системе в 2 раза  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  резко уменьшаются и становятся меньше, чем

**Таблица 4.** Механические характеристики образцов на основе нефракционированной “ОН-крошки”, дополнительно подвергнутой упруго-деформационному измельчению (толщина образцов 1.5 мм)

$c_s$ , мас. %	$c_{CA}$ , мас. %	$t$ , мин	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
0	0	10	1.8	9.9	4.6
0	0	40	2.7	142	4.5
1	1	10	3.1	124	4.4
1	1	40	3.9	144	4.2

даже для исходной резиновой крошки (табл. 3). По всей вероятности, данный эффект обусловлен образованием сшивок как внутри частиц, так и между частицами. Варьирование состава вулканизующей системы приводит к изменению плотности сшивок. Данная гипотеза требует более подробного анализа, что будет проведено в дальнейшем.

Следует снова рассмотреть вопрос о монолитности образцов. В случае системы с вулканизирующими агентами, как и для нефракционированной “ОН-крошки” без добавок, монолитные образцы в виде пластины толщиной больше 0.5 мм получить не удается. Дополнительное измельчение нефракционированной “ОН-крошки” упруго-деформационным методом также дает возможность формирования монолитных пластин, толщина которых превышает 0.5 мм.

Важно отметить, что дополнительное измельчение резко изменяет фракционный состав “ОН-крошки”. Доля фракции с размером частиц  $d \leq 0.315$  мм увеличивается более, чем на 50%. Следовательно, возрастает доля активной поверхности у частиц, и формируется монолитный образец. В табл. 4 приведены механические характеристики для образцов толщиной 1.5 мм, полученных из нефракционированной “ОН-крошки” после ее измельчения упруго-деформационным методом.

Видно, что увеличение времени прессования и введение вулканизующей системы (1 мас.% каждого компонента) приводит к росту  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  (для сравнения см. табл. 3).

**Таблица 5.** Влияние содержания ПЭНП\* и времени прессования на механические характеристики резинопластов (толщина образцов 1.5 мм)

Тип крошки	$\tau$ , мин	Количество ПЭНП, мас. %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
“ОН”	10	11	1.9	24.0	27.0
	10	18	2.4	27.4	35.0
	10	23	2.4	29.7	37.0
	10	33	2.9	27.2	42.0
	40	11	2.1	29.0	29.0
	40	18	2.7	27.0	38.0
	40	23	2.1	19.7	34.0
	40	33	3.2	28.1	56.0
	10	11	1.7	43.2	11.0
	10	18	1.8	42.3	12.0
“УДИ”	10	23	2.0	36.9	16.5
	40	11	1.8	46.6	10.0
	40	18	2.0	43.3	12.0
	40	23	2.0	34.9	16.0

\* ПЭНП марки 108-03-02.

**Таблица 6.** Влияние содержания ПЭНП\* и показателя текучести расплава на механические характеристики резинопластов на основе “УДИ-крошки” (время прессования 10 мин)

Количество ПЭНП, мас. %	Показатель текучести расплава, г/10 мин	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
11	2	1.7	43.2	11
11	7	1.6	40.2	10
18	2	1.8	42.3	12
18	7	2.1	40.0	17
23	2	2.0	43.3	12
23	7	1.9	38.2	17

\* ПЭНП марки 108-03-020, 158-03-070.

**Таблица 7.** Влияние содержания ПЭВП\*, времени прессования, показателя текучести расплава на механические характеристики резинопластов на основе “УДИ-крошки” (время прессования 10 мин)

Количество ПЭВП, мас. %	Показатель текучести расплава ПЭВП, г/мин	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
11	4	2.2	43.5	15
11	21	2.7 (26**)	61 (55**)	16 (15**)
18	4	4.1	44.1	57
18	21	4.1 (4.0**)	46 (40**)	53 (47**)
23	4	4.4	33.3	79.0
23	21	4.0 (3.9**)	50 (42**)	43 (46**)

\* ПЭВП марки 209-08-040, 277-73.

\*\* Время прессования 40 мин.

Таким образом, повышение активности поверхности резиновой крошки увеличивает предельные значения прочности и удлинения материалов. Естественно, возникает вопрос, как будет вести себя данная крошка в композициях с термопластичными полимерами (ПЭНП и ПЭВП). В табл. 5 приведены механические характеристики композиций “ОН-” и “УДИ-крошки” с ПЭНП с различным содержанием компонентов.

Видно, что  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  практически не изменяются при увеличении содержания ПЭНП и времени прессования. Модуль упругости при этом немного возрастает. Вместе с тем, значения  $\epsilon_p$  для резинопластов с “УДИ-крошкой” выше в 1.5 раза, чем для композиций с “ОН-крошкой”. Аналогичные результаты получены и для резинопластов с “УДИ-крошкой” и ПЭНП (табл. 6) с другим значением показателя текучести расплава. Смесь резинопластов с “УДИ-крошкой” и ПЭВП имеют более высокие значения механических параметров, чем смесь “УДИ-крошки” с ПЭНП. При этом с увеличением количества ПЭВП в смеси от 11 до 18 мас. %  $\sigma_p$  и  $E$  возрастают независимо от показателя текучести расплава (табл. 7).

Таким образом, предельная величина удлинения резинопластов зависит от природы поверхности: чем она активнее, тем выше  $\epsilon_p$ . Данный вывод согласуется с результатами работы [4]. Активность поверхности у “ОН-крошки” существенно ниже,

чем у “УДИ-крошки”, и только сочетание метода “озонного ножа” и упруго-деформационного измельчения позволяет существенно увеличить активность поверхности резиновых частиц в композициях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев Е.М. Вторичное использование полимерных материалов. М.: Химия, 1985.
2. Павловский Л.Л., Каменщиков А.И., Чайкун А.Н., Поляков О.Г., Прут Э.В., Ениколов Н.С. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. № 3. С. 20.
3. Danchikov E., Chiuko S. //Pat. 5492657 USA. 1996.
4. Гончарук Г.П., Кнунианц А.А., Крючков А.Н., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1998 Т. 40. № 5. С. 873.
5. Павловский Л.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М: ИХФ РАН, 1992.
6. Павловский Л.Л., Кузнецова О.П., Кумпаненко Е.Н., Прут Э.В. // Производство и использование эластомеров. М. ЦНИИТЭНефтехим, 1992. № 8. С.18.
7. Поляков О.Г., Чайкун А.М. // Повторные вулканизаты из резиновой крошки. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993.
8. Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А.1994. Т. 36. № 4. С. 601.

**Effect of the Method of Tire Grinding on the Rubber Crumb Structure**

**G. M. Trofimova\*, D. D. Novikov\*, L. V. Kompaniets\*, T. I. Medintseva\*,  
Yu. B. Yan\*\*, and E. V. Prut\***

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Institute of Marine Geology and Geophysics, Far-East division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Nauki 5, Yuzhno-Sakhalinsk, 693002 Russia

**Abstract**—The structure of rubber crumbs obtained upon comminution of used tires by the methods of “ozone cutting” and elastic strain grinding was studied. The method of comminution affects the particle size distribution, the content of sol fraction, and the number of double bonds in the surface layer of rubber particles. Various monolithic materials were obtained by pressing the rubber crumbs, their mixtures with vulcanizing agents (sulfur, sulfenamide C), and rubber-PE blends. Compositions based on the rubber crumb produced by the “ozone cutting” technology exhibit lower ultimate strength and relative elongation as compared to the samples prepared from the crumb obtained by the elastic strain grinding method. Effect of the surface structure of the ground rubber on the mechanical properties of pressed composite materials is discussed.