

УДК 541.64:539.3

## СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ<sup>1</sup>

© 2004 г. О. П. Кузнецова, Л. А. Жорина, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Принята в печать 09.09.2003 г.

Исследованы смесевые композиции на основе резиновой крошки и различных каучуков. Механические характеристики материалов зависят от содержания и дисперсности резиновой крошки и определяются типом взаимодействия между компонентами. Изучено влияние содержания резиновой крошки на равновесную степень набухания, модуль упругости, прочность и удлинение при разрыве смесей. Показана возможность получения термопластичных вулканизатов на основе бутадиен-метилстирольного каучука, полипропилена и резиновой крошки.

Разработка материалов с использованием вторичного сырья является одним из перспективных направлений полимерной химии. При этом решаются как экономические, так и экологические проблемы (экономия исходного сырья, утилизация отходов), особенно актуальные для резинотехнической промышленности, в которой отходы, в частности изношенные шины, достигают миллионов тонн.

Вулканизация каучуков приводит к формированию трехмерной химической сетки, которая создает серьезные трудности для утилизации резин. Трехмерная сетка может быть разрушена путем разрыва связей каучука или поперечных связей. Как показано в работе [1] при вулканизации пероксидами энергия диссоциации C–C-связи  $D_{C-C} = 390$  кДж/моль, при вулканизации серосодержащими агентами энергия диссоциации моносульфидной связи  $D_{C-S-C} = 210$ – $251$  кДж/моль, дисульфидной связи  $D_{C-S-S-C} = 172$  кДж/моль и полисульфидной связи  $D_{C-S-S-S} = 113$  кДж/моль. Используя различные физические (механические, термомеханические, криомеханические, микроволновые, ультразвуковые и другие) и химические (органические и неорганические соединения) методы воздействия, можно утилизировать отходы рези-

новых изделий [2, 3]. При химических методах воздействия механизм протекающих реакций часто является неопределенным [2]. При физических методах воздействия одна из важных задач – исследование влияния способа утилизации на структуру вторичных продуктов (крошки, порошка, регенерата) и соответственно на свойства материалов на основе этих вторичных продуктов. Решению данной задачи и посвящена настоящая работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резиновую крошку (РК) фирмы “SCANRUB” (Дания) получали из изношенных шин легковых автомобилей ультразвуковым методом. Так как крошку готовили из шин различных типов, известен лишь ориентировочный состав эластомеров, содержащихся в крошке. Фирма “SCANRUB” предоставила две фракции данной крошки: с размером частиц  $d < 0.4$  мм (тип А) и  $0.4 < d < 0.7$  мм (тип Б). Мы проанализировали состав эластомеров во фракциях А и Б методом пиролиза, при этом содержание технического углерода не определяли. Оказалось, что состав эластомеров во фракциях А и Б незначительно различается (табл. 1).

Для фракций А и Б определяли состав ситовым методом [4] и содержание золь-фракции в ацетоне и толуоле каждого типа РК (табл. 2).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке European Union (Inco-Copernicus “Recuprot” – Contract ICA2-CT-2001-10003).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

**Таблица 1.** Состав эластомеров, содержащихся в крошки фирмы "SCANRUB"

Компоненты	Состав, %		
	данные фирмы	$d < 0.4$ мм (тип А)	$0.4 < d < 0.7$ мм (тип Б)
Натуральный каучук	30	60	60
Бутадиен-стирольный каучук	40		
Бутадиеновый каучук	20	30	40
Галогенированный бутилкаучук	10	10	

Примечание. В состав всех типов РК входит технический углерод в количестве 32–36%.

Анализ золь-фракции крошки проводили экстракцией ацетоном в приборе Сокслета при 55.8°C, а затем толуолом при 110.8°C. Результаты усредняли по пяти образцам.

В работе в качестве компонентов смесей использовали следующие промышленные полимеры и каучуки.

Изотактический ПП (марка 22020-10) с  $M_n = 10^5$ ,  $M_w = 4.5 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 4.5$ , с начальным модулем упругости  $E = 930$  МПа, предельными величинами прочности  $\sigma_p = 40.1$  МПа и удлинения  $\varepsilon_p = 830\%$ , а также показателем текучести расплыва 2.0 г/10 мин (230°C, 2.16 кг).

Полиизопреновый каучук (**СКИ**) марки СКИ-3 с содержанием цис-разветвлений 92–99%, ненасыщенностью 94–98%, вязкостью по Муни 65–74 (100°C).

Бутадиен-метилстирольный каучук (**СКМС**) марки СКМС-30-АРКМ-15 с вязкостью по Муни 41 (100°C).

Бутадиеновый каучук с содержанием цис-разветвлений 87–99%, ненасыщенностью 94–98%, вязкостью по Муни 46 (100°C).

Тройной этилен-пропилен-диеновый каучук (**СКЭЛП**) марки Dutral TER 4535 (Италия) с  $M_n = 4.3 \times 10^4$ ,  $M_w = 2.7 \times 10^5$ , вязкостью по Муни 32 (125°C), количеством пропиленовых звеньев 32%, который содержал 50% парафинового масла, введенного в процессе синтеза.

В качестве вулканизующих агентов использовали сероускорительные системы (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): I – сера (0.6), сульфенамид Ц (1.8), тиурам (0.2), окись цинка (2.5), стеариновая кислота (2.0); II – сера (1.5), тиурам (1.1), альтакс (0.38), окись цинка (3.8), стеариновая кислота (1.1).

В работе получали и исследовали следующие материалы.

Пресс-материалы на 100% состоящие из крошки, используя метод компактирования [5]. Эти материалы получали как без дополнительного введения вулканизующих агентов, так и при их введении. Вулканизующие агенты вводили в РК при комнатной температуре в течение 10 мин на смесителе типа "Brabender". Компактирование проводили в прессе в течение 15 мин при давлении 10 МПа и температуре 190°C.

Смеси РК – исходный каучук при различных соотношениях компонентов готовили в смесителе типа "Brabender" при температуре 70°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. При введении вулканизующих агентов в процессе смешения компонентов время смешения определяли по максимальной величине крутящего момента из кривой крутящий момент–время смешения. Данный процесс обеспечивает синхронное смешение и вулканизацию [6].

Аналогичным способом получали термопластичные вулканизаты на основе синхронного смешения и вулканизации ПП, каучука, резиновой крошки и вулканизующих агентов (метод "динамической вулканизации" [6].

**Таблица 2.** Фракционный состав крошки и содержание золь-фракции в ацетоне и толуоле

Тип крошки	Фракционный состав $d$ , мм				Содержание золь-фракции, %		
	<0.2	0.2–0.4	0.4–0.63	0.63–1.0	ацетон	толуол	суммарная
А	17.0	80.0	3.0	–	9.7	4.3	14.0
Б	0.8	34.6	53.4	11.2	11.4	3.1	14.5

Степень равновесного набухания  $Q_\infty$  определяли по набуханию в толуоле в течение 48 ч с последующей сушкой в течение 24 ч.

Пластины толщиной 1 мм прессовали при температуре 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~15 град/мин. Из полученных пластин вырезали образцы в форме лопаток с размером рабочей части 35 × 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  $\sigma$ - $\epsilon$  вычисляли начальный модуль упругости  $E$ , прочность  $\sigma_p$  и удлинение  $\epsilon_p$  при разрыве, напряжение  $\sigma_{100}$  и  $\sigma_{300}$  при удлинении 100 и 300%, соответственно. Результаты усредняли по шести-семи образцам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс измельчения резин не сводится только к механическим изменениям, при этом протекают и химические процессы (окисление, деструкция, вторичное структурирование). Интенсивность химических процессов при получении резиновой крошки можно охарактеризовать с помощью гель-золь-анализа. Оказалось, что суммарная величина содержания золь-фракции, экстрагированной последовательно ацетоном и толуолом, практически не зависит от размера частиц (табл. 2). Однако величина золь-фракции, экстрагированной ацетоном, меньше для частиц с размером  $d < 0.4$  мм (крошка типа А), чем для частиц с размером  $0.4 < d < 0.7$  мм (крошка типа Б). В то же время величина золь-фракции, экстрагированной толуолом, больше для частиц типа А, чем для частиц типа Б (табл. 2).

При экстракции ацетоном из резиновой частицы извлекается основная масса не включенных в трехмерную сетку органических веществ: антиоксидантов, пластификаторов, продуктов их превращения, а также размягчителей, активаторов и модификаторов, используемых в процессе приготовления резин. При экстракции толуолом удаляются фрагменты сетки, продукты механодеструкции и не связанные в трехмерную сетку молекулы каучука [7].

Полученные результаты (табл. 2) можно интерпретировать на основе следующей модели. Положим, что частицы измельченной резины состоят из плотного ядра и рыхлого внешнего слоя, который содержит низкомолекулярные соединения [7]. Поэтому величина золь-фракции, экстрагированная ацетоном, должна быть пропорциональна размеру поверхности, т.е. должна быть больше для частиц с большим размером. Повышенное содержание золь-фракции, экстрагированной толуолом, для частиц с меньшим размером, по всей вероятности, вызвано тем, что в данном случае деструкция протекает интенсивнее в объеме. Это обусловлено уменьшением характерного времени диффузии кислорода в объем  $\tau_D \sim r^2/D$ , ( $r$  – размер частицы,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии).

### Компактирование резиновой крошки

Влияние структуры частиц крошки и строения их поверхности можно проанализировать получением пресс-материала, на 100% состоящего из крошки, методом компактирования [5]. Анализ микрофотографий показал, что нет существенного различия в строении поверхности анализируемых частиц крошки. Для обеих композиций на поверхности частиц резиновой крошки наблюдаются как зеркальные, так и неровные участки. Однако имеется небольшое различие в величине золь-фракции. Рассмотрим влияние данного фактора на свойства пресс-материала. При этом можно получать пресс-материал компактированием без дополнительного введения вулканизующих агентов. На рис. 1 представлена схема компактирования. Стадия 1 соответствует сближению частиц и уплотнению крошки; стадия 2 – взаимному перемещению и переупаковке частиц, разрушению агрегатов частиц; стадия 3 – взаимному перемещению (сдвигу) частиц, сопровождающемуся их частичным разрушением, изменением формы и внутренней пористости, исчезновению границ между частицами; стадия 4 – возникновению связей между частицами и образованию монолитной пластины.

При прессовании резиновой крошки вначале происходит сближение частиц и уплотнение крошки, при котором протекают преимущественно структурные деформации, т.е. взаимное перемещение и переупаковка частиц, разрушение слабых агрегатов (ассоциатов) частиц. При этом

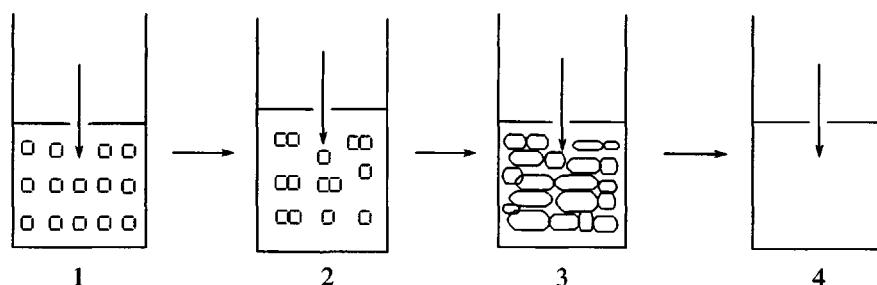


Рис. 1. Схема компактирования. Пояснения в тексте.

развиваются в основном только упругие деформации. С ростом нагрузки структурные деформации затормаживаются и начинает преобладать взаимное перемещение (сдвиг) частиц, сопровождающееся их частичным разрушением, изменением формы и внутренней пористости. Исчезает граница между частицами. Это приводит к увеличению числа контактов и зацеплений между структурными элементами, в результате чего должна образоваться монолитная пластина.

Очевидно, что компактирование резиновых частиц является достаточно сложным процессом. При прессовании крошки без дополнительного введения вулканизующих агентов прочность  $\sigma_p$  конечного пресс-материала зависит от давления и температуры и весьма слабо изменяется во времени (табл. 3) [5]. Для описания процесса компактирования существуют две предельные модели: модель Герца для упругих тел [8] и модель Френкеля [9] для коалесценции двух типов вязких сфе-

рических частиц. В соответствии с моделью Герца время компактирования не должно влиять на механические характеристики. Согласно модели Френкеля, зависимость радиуса шейки между частицами  $\chi$  от продолжительности компактирования  $t$  описывается соотношением  $\chi \sim t^{1/2}$ . Однако, как видно из анализа результатов (табл. 3), эти модели не очень приемлемы для описания компактирования резиновых частиц. Пластины часто получаются пористыми, недопрессованными, с большим количеством дефектов. Устраняют указанные недостатки несколькими путями: увеличением степени сжатия резиновой крошки, многократными "подпрессовками" в процессе компактирования, варьированием температуры процесса, введением модифицирующих добавок, улучшающих качество конечного пресс-материала [5].

Сложность компактирования резиновых частиц усугубляется тем, что при прессовании в отсутствие каких-либо химических добавок могут протекать процессы деструкции, которые будут преобладать над процессами структурирования. Это приведет к увеличению доли низкомолекулярных фракций и уменьшению числа сшивок. По мере деструкции крошки облегчается формирование контакта между частицами, обусловленного течением золь-фракции. Однако значительная деструкция крошки нежелательна из-за резкого ухудшения механических свойств конечного пресс-материала. Свойства пресс-материалов, полученных без вулканизующих агентов и при их введении представлены в табл. 4. Необходимо отметить, что в исходной РК содержится некоторое остаточное количество вулканизующих агентов. Из таблицы видно, что без дополнительного введения вулканизующих агентов прочность  $\sigma_p$  не зависит от размера частиц РК. В то же время модуль упругости  $E$  и напряжение при удлинении 100%  $\sigma_{100}$  несколько больше для пресс-материала

Таблица 3. Влияние параметров компактирования РК без дополнительного введения вулканизующих агентов на величину прочности  $\sigma_p$  конечного пресс-материала [5]

$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Значение $\sigma_p$ (МПа) при различном $p$ , МПа		
		10	20	30
160	3	0.6	1.3	1.6
	10	0.6	1.0	1.5
	30	0.6	1.0	1.7
200	3	0.8	1.3	2.0
	10	1.0	1.7	2.1
	30	1.0	1.6	2.4
220	3	1.1	1.6	2.0
	10	1.0	1.7	2.2
	30	1.1	2.0	2.7

на основе частиц типа А, а предельная величина удлинения  $\epsilon_p$ , наоборот, меньше. На диаграмме  $\sigma$ - $\epsilon$  наблюдается два линейных участка: на начальном тангенс наклона больше, чем на последующем (рис. 2).

Измерение степени равновесного набухания  $Q_\infty$  показало, что  $Q_\infty$  меньше для пресс-материалов на основе частиц меньших размеров, т.е. степень сшивки этих материалов выше. По всей видимости, различие в значениях  $Q_\infty$  для пресс-материалов на основе резиновых крошек А и Б может быть обусловлено по крайней мере двумя причинами. Во-первых, для крошки типа Б величина ацетоновой золь-фракции больше, и она локализуется, согласно работе [10], в основном на поверхности частиц. В цитируемой работе было также показано, что экстрагирование золь-фракции с поверхности частиц способствует увеличению механических характеристик материалов при использовании отмытой РК. Поэтому без введения вулканизующих агентов сетчатая структура в данной фракции не формируется и степень сшивки будет меньше, чем для материала на основе крошки типа А. Во-вторых, распределение технического углерода зависит от дисперсности частиц. Так, в работе [10] показано, что при упругодеформационном измельчении количество технического углерода больше в частицах меньших размеров. Такое распределение из-за дополнительного структурирования техническим углеродом должно приводить к росту степени сшивки в частицах меньших размеров. Большая степень сшивки для пресс-материалов на основе частиц А приводит к увеличению  $E$  и уменьшению  $\epsilon_p$ .

Введение вулканизующих агентов в РК способствует росту степени сшивки для частиц больших размеров типа Б и почти не влияет на степень сшивки для частиц меньших размеров типа А. Этот результат может быть обусловлен как тем, что в частицах меньших размеров содержится большее количество технического углерода, и формирование дополнительных химических сшивок не происходит при введении вулканизующих агентов, так и различием состава эластомеров во фракциях А и Б. Вследствие повышения  $Q_\infty$  значения  $E$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{100}$  и  $\epsilon_p$  для пресс-материала на основе крошки Б возрастают по сравнению с пресс-материалами, полученными из этой крошки без дополнительного введения вулканизующих агентов (табл. 4). Для пресс-материалов на основе

Таблица 4. Механические свойства пресс-материалов

Тип крошки	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{100}$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$Q_\infty$ , %
А	3.0/9.0	2.9/5.1	2.1/3.9	150/150	1.9/1.8
Б	2.3/9.1	2.9/6.5	1.8/3.3	180/200	2.4/2.0

Примечание. В числителе – пресс-материал без введения вулканизующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизующих агентов.

крошки А значения  $E$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_{100}$  также увеличиваются. Исключение составляет только значение  $\epsilon_p$ , которое незначительно снижается. Аналогичный эффект для  $E$  и  $\sigma_p$  наблюдали в работах [11, 12], в которых было показано, что величина  $\epsilon_p$  уменьшается при введении вулканизующих агентов.

Сравнение механических характеристик пресс-материалов на основе РК различной дисперсности показывает, что значения  $E$  образцов практически одинаковы, а величины  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  больше для пресс-материалов на основе РК типа Б.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Дополнительное введение вулканизующих агентов приводит к увеличению числа связывающих мостиков внутри частиц и между частицами, а также улучшению механических свойств. При этом степень роста зависит от размера поверхности и количества низкомолеку-

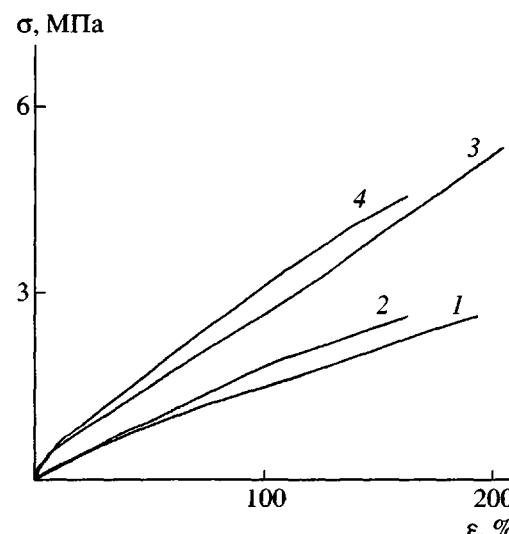


Рис. 2. Диаграммы растяжения  $\sigma$ - $\epsilon$  пресс-материалов, содержащих РК с  $d = 0.4-0.7$  (1, 3) и  $< 0.4$  мм (2, 4). Образцы получены без дополнительного введения вулканизующих агентов (1, 2) и при введении системы I (3, 4).

**Таблица 5.** Механические свойства смесей на основе каучук–РК без дополнительного введения вулканизующих агентов

Каучук	Состав каучук : РК	Диаметр РК, мм	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
СКИ	75 : 25	0.4–0.7	0.26	0.06	80
		<0.4	0.26	0.06	85
СКМС	75 : 25	0.4–0.7	0.58	0.20	750
		<0.4	0.71	0.58	1080
СКД	75 : 25	0.4–0.7	1.12	0.66	370
		<0.4	0.96	0.83	440
СКЭПТ	70 : 30	0.4–0.7	1.0	0.40	320
		0.4–0.7	1.9	0.50	140
	70 : 30	<0.4	1.2	0.54	480
	50 : 50	<0.4	1.7	0.54	160

лярной фракции каучуков на поверхности. Здесь необходимо отметить, что результаты получены при дополнительном введении вулканизующей системы I. Введение вулканизующей системы II в РК не позволило сформировать монолитный пресс-материал. Вероятно, данный результат обусловлен тем, что при компактировании скорость вулканизации при введении вулканизующей системы II выше, чем при введении вулканизующей системы I. При этом под действием системы I происходит формирование связей S–S, и процесс вулканизации протекает с ярко выраженным индукционным периодом, а под действием системы II – преимущественно связей C–C, и при этом индукционный период практически отсутствует.

#### Смеси РК–исходные каучуки

В работе изучалось влияние природы исходных каучуков на механические свойства смесей с РК. Очевидно, что характер взаимодействия между компонентами должен существенно влиять на свойства смесей. В табл. 5 приведены механические характеристики смесей каучуков с РК различной дисперсности без дополнительного введения вулканизующих агентов. Видно, что для СКИ отсутствует зависимость механических характеристик от дисперсности РК. В то же время для СКМС значения  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  возрастают с уменьшением размера частиц РК. При этом величина  $\epsilon_p$  достигает 1000% – значения типичного для исходных каучуков. Для СКД предельные значения прочности  $\sigma_p$  и удлинения  $\epsilon_p$  повышают-

ся при уменьшении размера частиц РК, а модуль упругости  $E$  при этом незначительно снижается.

Для СКЭПТ зависимость  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от дисперсности РК определяется ее содержанием в смеси – для смеси СКЭПТ : РК = 70 : 30 данные величины возрастают с уменьшением размера частиц РК, а для смеси 50 : 50 практически не изменяются. С повышением содержания РК в смеси  $E$  увеличивается, а  $\epsilon_p$  уменьшается независимо от дисперсности РК. В то же время величина  $\sigma_p$  для РК типа Б незначительно возрастает при повышении содержания РК, а для РК типа А не изменяется.

Таким образом, значения  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  сложным образом зависят от природы каучука и дисперсности РК, что, по всей вероятности, определяется межфазным взаимодействием. Этот вывод подтверждается и характером диаграмм растяжения  $\sigma$ – $\epsilon$  (рис. 3). Для смеси СКИ–РК напряжение увеличивается пропорционально удлинению до определенного предела, после чего практически остается постоянным с ростом удлинения. Для смесей СКМС–РК и СКД–РК на втором участке наблюдается более резкая зависимость напряжения от удлинения с меньшим наклоном, чем на начальном первом участке. При этом вид диаграмм не зависит от дисперсности РК.

Было изучено влияние вулканизации на механические свойства смесей на основе СКМС–РК как системы, имеющей наилучшие механические показатели без дополнительного введения вулканизующих агентов. При этом использовали две системы вулканизующих агентов.

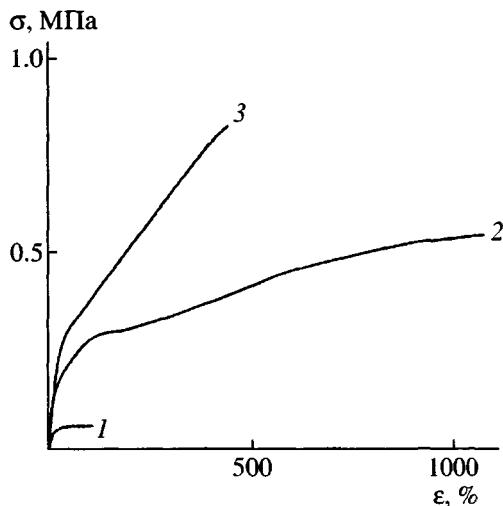


Рис. 3. Диаграммы растяжения  $\sigma$ - $\epsilon$  смесей СКИ-РК (1), СКМС-РК (2), СКД-РК (3) соста- ва 75 : 25. Диаметр РК < 0.4 мм.

Для смесей при дополнительном введении вулканизующих агентов модуль упругости  $E$  и прочность при разрыве  $\sigma_p$  выше, чем для смесей без введения вулканизующих агентов. Оказалось,

что введение вулканизующей системы II приводит к более низким значениям равновесной степени набухания  $Q_\infty$  (рис. 4а), т.е. к более высокой плотности сшивок. Независимо от типа вулканизующей системы значение  $Q_\infty$  ниже для РК типа А, что обусловлено особенностями структуры частиц РК. С увеличением содержания РК в смеси  $Q_\infty$  уменьшается, т.е. плотность сшивок возрастает. Величина  $Q_\infty$  существенно зависит от природы вулканизующей системы. Для системы I величины  $Q_\infty$  смесей выше значений, вычисленных согласно уравнению аддитивности (особенно при небольшом содержании РК, где при 20 мас.% РК имеется даже максимум):

$$Q_\infty^{\text{см}} = Q_\infty^{\text{РК}}[\text{РК}] + Q_\infty^{\text{К}}\{1 - [\text{РК}]\}, \quad (1)$$

где  $Q_\infty^{\text{см}}$ ,  $Q_\infty^{\text{РК}}$ ,  $Q_\infty^{\text{К}}$  – равновесные степени набухания смеси, РК и каучука соответственно; [РК] – содержание РК в смеси. При использовании системы II, как упоминалось, не удается получить монолитный образец пресс-материала. Поэтому

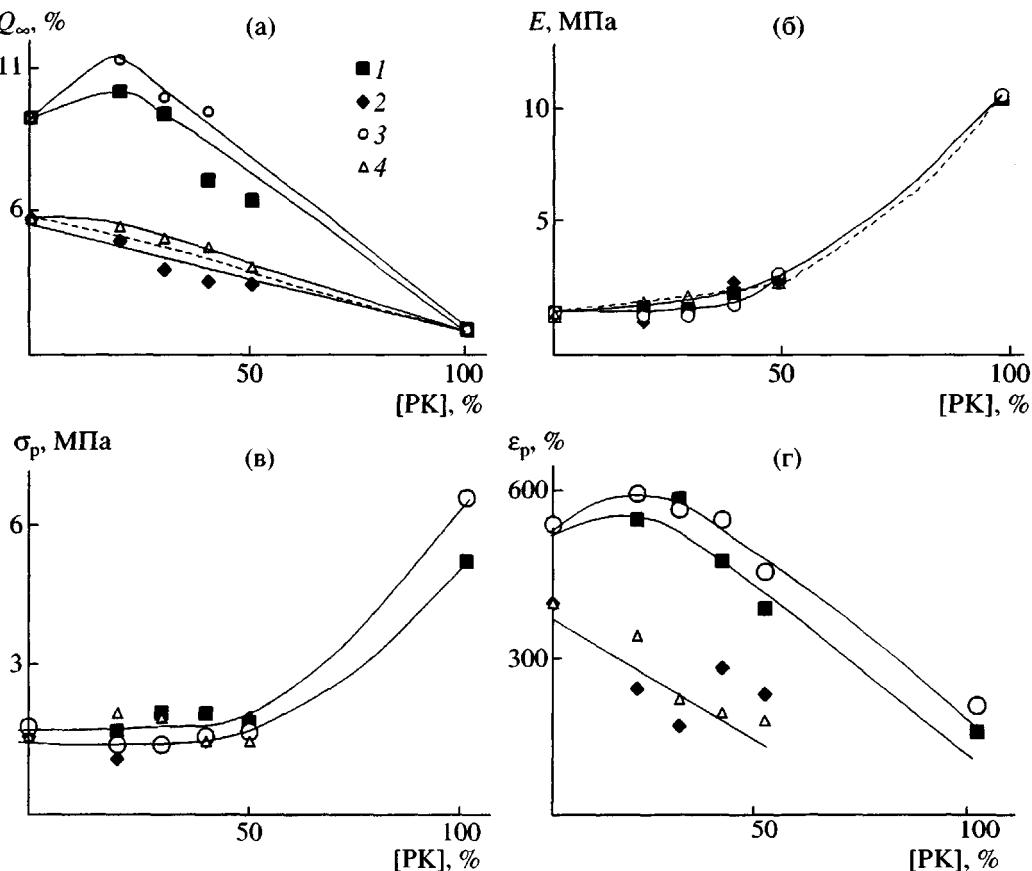


Рис. 4. Зависимость равновесной степени набухания  $Q_\infty$  (а), модуля упругости  $E$  (б), предельных значений прочности  $\sigma_p$  (в) и удлинения  $\epsilon_p$  (г) от содержания РК типа А (1, 2) и типа Б (3, 4). Вулканизующая система I (1, 3), II (2, 4). Штриховые кривые вычислены по уравнениям (1) и (2).

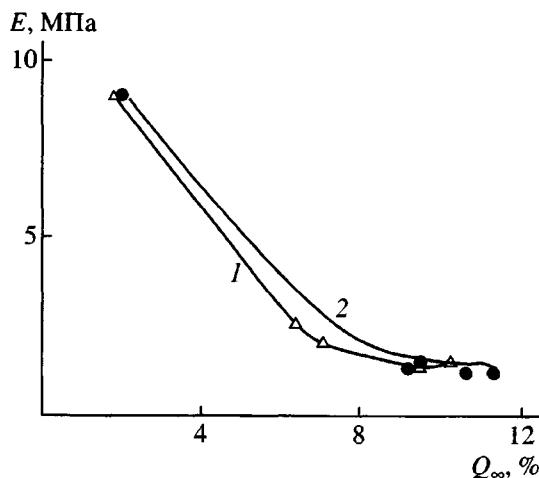


Рис. 5. Зависимость модуля упругости  $E$  от равновесной степени набухания  $Q_\infty$  для смесей на основе СКМС и РК типа А (1) и типа Б (2). Вулканизующая система I.

можно предположить, что в присутствии системы II вулканизуется преимущественно каучук. Если положить, что величина  $Q_\infty^{\text{cm}} \approx 1.9$  для РК типа А практически не изменяется при дополнительном введении вулканизующей системы II (табл. 4), то оказывается, что экспериментальное значение  $Q_\infty^{\text{cm}}$  описывается уравнением аддитивности. Вследствие этого положительное отклонение  $Q_\infty^{\text{cm}}$  от аддитивности в присутствии системы I, по всей вероятности, обусловлено неравномерным распределением вулканизующего агента между каучуком и РК [13].

Значения  $E$  слабо зависят от содержания РК при небольшом ее количестве (рис. 4б). Оценим значение  $E$  из уравнения

$$\frac{1}{E} = \frac{[\text{РК}]}{E_{\text{РК}}} + \frac{\{1 - [\text{РК}]\}}{E_k}, \quad (2)$$

где  $E$ ,  $E_{\text{РК}}$ ,  $E_k$  – модули упругости смеси, резиновой крошки и каучука соответственно. Учитывая, что  $E_{\text{РК}} \approx 9$  МПа и  $E_k = 1.3$  МПа, то при содержании  $[\text{РК}] \approx 50$  % первый член ( $\sim 0.06$ ) в уравнении (2) меньше, чем второй ( $\sim 0.39$ ), и для оценки  $E$  им можно пренебречь. Оказалось, что зависимость  $E$  от содержания РК удовлетворительно описывается уравнением (2).

Из рис. 4в следует, что на величину  $\sigma_p$  почти не влияет природа вулканизующих агентов, дисперс-

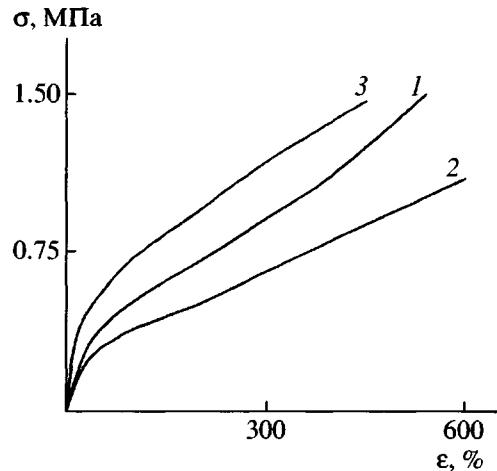


Рис. 6. Диаграммы растяжения  $\sigma$ – $\epsilon$  СКМС (1), смесей СКМС–РК состава 80 : 20 (2) и 50 : 50 (3). РК типа А, вулканизующая система I.

ность и содержание РК в смеси. В то же время величина  $\epsilon_p$  существенно зависит от природы вулканизующих агентов и содержания РК (рис. 4г). Значит, степень сшивки смеси влияет на предельное значение удлинения  $\epsilon_p$ : в присутствии вулканизующей системы II с ростом степени сшивки величина  $\epsilon_p$  падает с повышением концентрации РК, а в присутствии системы I остается постоянной до содержания РК 30%, и лишь затем уменьшается. При этом величина  $\epsilon_p$  для смесей в присутствии вулканизующей системы I в 2–3 раза выше, причем это различие не зависит от соотношения

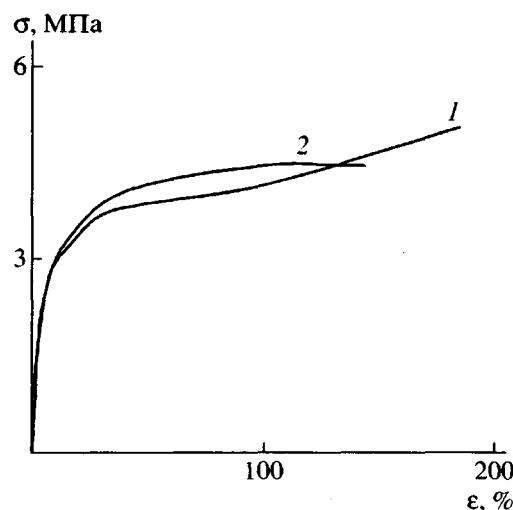


Рис. 7. Диаграммы растяжения  $\sigma$ – $\epsilon$  смесей ПП–СКМС–РК состава 30 : 56 : 14. РК типа А (1) и типа Б (2), вулканизующая система I.

компонентов в смеси (рис. 4г). По-видимому, такая зависимость относительного удлинения от типа вулканизующей системы вызвана различной природой образующихся мостиковых связей [14]. При применении системы I образуются более лабильные связи S–S, чем при использовании системы II.

Сопоставление значений модуля упругости  $E$  и равновесной степени набухания  $Q_{\infty}^{\text{cm}}$  материалов показывает, что значения  $E$  для смесей слабо зависят от размера РК (рис. 5).

Диаграммы растяжения  $\sigma$ – $\epsilon$  смесей СКМС–РК без дополнительного введения вулканизующих агентов и при их введении имеют одинаковый вид (рис. 3, 6). При этом значения модуля упругости  $E$  весьма слабо зависят от содержания и дисперсности РК. В то же время на втором линейном участке значения  $\sigma$  больше для смеси, в которую были дополнительно введены вулканизующие агенты.

В табл. 6 приведены данные о влиянии дисперсности и содержания РК на механические свойства смесей СКЭПТ–РК при дополнительном введении вулканизующей системы II. Как показано в работе [15], эта вулканизующая система оптимальна для смесей на основе СКЭПТ, который не входит в состав резиновых композиций для шин, поскольку СКЭПТ и РК являются несовместимыми компонентами. Оказалось, что значения  $\epsilon_p$  уменьшаются с ростом содержания РК, причем степень снижения  $\epsilon_p$  зависит от дисперсности РК. Величина  $\sigma_p$  падает в ~5.0–5.5 раз для смеси СКЭПТ : РК = 70 : 30 и постоянно для смеси состава 50 : 50 по сравнению с индивидуальным СКЭПТ. При этом значение  $E$  возрастает для смесей СКЭПТ–РК по сравнению с индивидуальным каучуком. Следовательно, различие в поведении смесей СКМС–РК и СКЭПТ–РК обусловлено различной совместимостью компонентов.

#### Термопластичные вулканизаты

При смешении РК с термопластом можно (в зависимости от содержания РК) получить либо ударопрочные пластики, либо термопластичные вулканизаты [16–20]. Свойства композиций РК–термопласт зависят от природы РК и пластичной матрицы. В настоящей работе показана возможность получения тройной композиции ПП–исходный каучук–РК. Было установлено, что независимо от дисперсности РК при ее смешении с ПП по-

**Таблица 6.** Механические свойства смесей на основе СКЭПТ–РК при дополнительном введении вулканизующей системы II

СКЭПТ : РК, мас. %	Диаметр РК, мм	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
70 : 30	0.4–0.7	1.40	0.51	230
50 : 50	0.4–0.7	1.85	0.62	135
70 : 30	<0.4	1.70	0.74	460
50 : 50	<0.4	1.90	0.73	160

**Таблица 7.** Механические свойства смесей ПП–РК

ПП : РК	Диаметр РК, мм	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
100 : 0	–	926	40.1	830
75 : 25	0.4–0.7	843	17.6	7
50 : 50	0.4–0.7	419	9.3	9
75 : 25	<0.4	815	18.5	11
50 : 50	<0.4	410	10.5	10

**Таблица 8.** Механические свойства термопластичных вулканизатов на основе ПП–СКМС–РК (содержание ПП 30 мас. %)

Содержание компонентов, мас. %		$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
СКМС	РК			
70	0	52.3/86.2	7.6/8.9	360/270
Диаметр частиц РК 0.4–0.7 мм				
56	14	70/87	4.5/5.4	144/133
49	21	71/107	5.2/4.4	110/20
42	28	107/109	5.4/4.8	75/48
35	35	130/163	5.6/5.9	50/42
Диаметр частиц РК < 0.4 мм				
56	14	75/126	5.1/6.0	185/80
49	21	84/157	5.3/4.9	155/12
42	28	109/124	5.1/4.4	70/13
35	35	109/123	5.2/4.6	45/12

Примечание. В числителе – вулканизующая система I, в знаменателе – вулканизующая система II.

лучается хрупкий материал (табл. 7). Величина  $\epsilon_p$  снижается от 830 % для ПП до ~10% для смесей ПП : РК = 75 : 25 и 50 : 50. Поэтому в качестве третьего компонента в смесь дополнительно вводили исходный каучук СКМС. В данном эксперименте варьировали также природу вулканизующих агентов (табл. 8). Оказалось, что величина  $\epsilon_p$  тройной смеси ПП–СКМС–РК, как и двойной СКМС–РК (рис. 5), зависит от природы вулкани-

зующей системы, и она выше в случае использования системы I. Значение  $\epsilon_p$  падает при повышении содержания РК и растет с увеличением ее. В то же время значения  $E$  и  $\epsilon_p$  практически не зависят от природы вулканизующей системы и от дисперсности РК. На рис. 7 представлены диаграммы растяжения  $\sigma$ - $\epsilon$  для смесей ПП-СКМС-РК, имеющие характерный для термопластов вид [21] и демонстрирующие возможность получения таких материалов с предельной величиной  $\epsilon_p > 100\%$ .

Авторы благодарят фирму "SCANRUB" (Дания) за предоставленную резиновую крошку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
2. Adhikari B., De D., Maiti S. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 909.
3. Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
4. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
5. Поляков О.Г., Чайкун А.М. // Повторные вулканизаты из резиновой крошки. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993.
6. Coran A.J., Patel R.P. // Polypropylene: Structure Blends and Composites / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2. Ch. 6. P. 162.
7. Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Мединцева Т.И., Ян Ю.Б., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1238.
8. Тимошенко С.П., Гудьор Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1975.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
10. Павловский Л.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М: ИХФ АН СССР, 1992.
11. Accetta A., Vergnaud J.M. // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 1. P. 302.
12. Accetta A., Vergnaud J.M. // Rubber Chem. Technol. 1982. V. 55. № 4. P. 961.
13. Gibala D., Hamed G.R. // Rubber Chem. Technol. 1994. V. 67. № 4. P. 636.
14. Гофманн В. Вулканизация и вулканизующие агенты. Л: Химия, 1968.
15. Чепель Л.М., Компаниец Л.В., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 329.
16. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 3. С. 329.
17. Prut E.V., Kuznetsova O.P., Novikov D.D. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. P.331.
18. Radhesh Kumar C., Fuhrann I., Karger-Kocsis J. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 76. № 1. P.137.
19. Naskar A.K., Bhowmick A.K., De S.K. // Polym. Eng Sci. 2001. V. 41. № 6. P.1087.
20. Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B., Jha A., Naskar A.K., Bhowmick A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 7. P. 2035.
21. Компаниец Л.В., Ерина Н.А., Чепель Л.М., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1219.

#### Blends Based on Ground Tire Rubber

O. P. Kuznetsova, L. A. Zhorina, and E. V. Prut

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygin 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Blended compositions based on ground tire rubber and various unvulcanized rubbers were studied. The mechanical characteristics of the materials depend on the amount and particle size of crumb rubber and are determined by the type of interaction between the components. The influence of the amount of ground tire rubber on the equilibrium swelling ratio, elastic modulus, breaking strength, and elongation at break of the blends was examined. The feasibility of preparing thermoplastic vulcanizates from butadiene–methylstyrene rubber, polypropylene, and ground tire rubber was shown.