

УДК: 691: 620.197

**РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПП КОМПОЗИЦІЙ, НАПОВНЕНИХ
ВІДХОДАМИ ГУМИ**

П.О. КУЗНЕЦОВ, Н.М. БЕРЕЗНЕНКО, О.В. ПАХАРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайн

В статті розглянуто зміну реологічних властивостей поліпропіленових (ПП) композицій, наповнених відходами гуми різної дисперсності з додаванням компатибілізатора та без нього. Запропоновано метод визначення раціональних параметрів переробки вищевказаних композицій, ґрунтуючись на визначених реологічних властивостях ПП композицій, наповнених відходами гуми

Введення в ПП гумових відходів різної дисперсності та форми в кількості від 5 до 30 % мас дозволяє регулювати ряд властивостей, які притаманні як термопластам, так і гумі.

В роботах [1–4] наведено способи одержання вторинної гуми, що може бути використана в якості наповнювача для полімерних композицій різного призначення.

Для одержання дослідних зразків використано рецептуру композиції, яка складалася з поліпропілену марки А4 і гумового наповнювача до 20% мас. Досліджувалися зразки з наступною дисперсністю гумової крихти: <0,25 мм; 0,25÷1,00 мм; 1,00÷3,00мм; з компатибілізатором (оревак) та без нього. Вивчено вплив вмісту гумового наповнювача на реологічні властивості з метою подальшої переробки ПП композиції.

Реологічні характеристики композиції (рис 1) оцінювались по показнику течії розплаву (ПТР, при T=503 К; T=513 К; T=523 К, P=2,16 кг, d_{кап} = 2,08 мм).

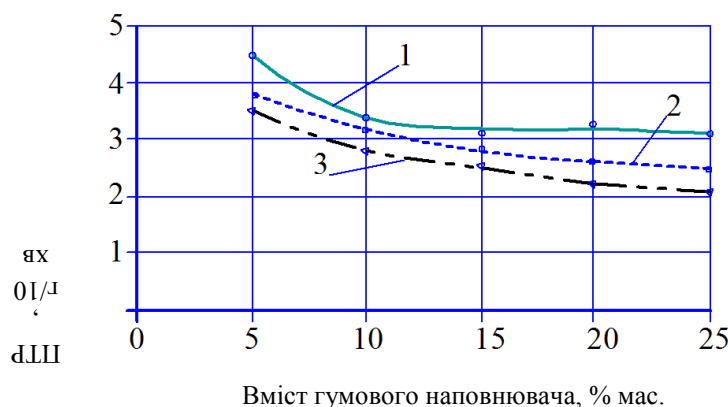


Рис. 1. Залежність ПТР поліпропіленової композиції від вмісту вторинної вулканізованої

гуми дисперсністю 0,25÷1,00 мм при температурах:

1 – 523К; 2 – 513К; 3 – 503К

При збільшенні вмісту вторинної гуми з 5% мас. до 20% мас. спостерігається зменшення ПТР, яке описується рівнянням :

$$\text{ПТР} = -\alpha\varphi^3 + \beta\varphi^2 - \gamma\varphi + A, \quad (1)$$

де φ – вміст вторинної гуми, % мас; α , β , γ – емпіричні коефіцієнти; A – сталий коефіцієнт.

При температурі 250⁰С значення $\alpha = 0,1333$; $\beta = 1,65$; $\gamma = 6,8167$; $A = 12,6$, при температурі 240⁰С $\alpha = 0,05$; $\beta = 0,65$; $\gamma = 3,0$; $A = 7,6$, а при температурі 230⁰С $\alpha = 0,0667$; $\beta = 0,8$; $\gamma = 3,4333$; $A = 7,7$.

Це відбувається за рахунок того, що вторинна гума частково зшита і в процесі нагріву не плавиться, а пом'якшується і призводить до погіршення текучості розплаву в циліндрі. Щільність композиції в твердому стані і в розплаві визначалась при різному вмісті гуми в полімерній матриці при температурі 230⁰С.

Результати визначення реологічних характеристик свідчать про збільшення в'язкості розплаву зі збільшенням вмісту вторинної гуми в композиції, що можна пояснити тим, що гума автомобільних покришок є вулканізованою.

Збільшення в'язкості розплаву ускладнює переробку композиції на екструзійному обладнанні. Для зниження в'язкості розплаву запропоновано проведення термічної обробки гуми і використання змащувальних речовин - силіконової рідини або парафіну (1 – 2 % мас.).

З гранул одержаної композиції на лабораторній литтєвій машині одержували зразки і визначали залежність межі міцності при розриві, відносного видовження та ударної в'язкості від вмісту вулканізованої гуми.

При збільшенні вмісту вулканізованої гуми до 15 % міцність збільшується, а потім зменшується, що свідчить про недостатню взаємодію ПП з вулканізованою гумою.

Відносне видовження при розриві підвищується при збільшенні вмісту вулканізованої гуми до 10-15 %, а потім спостерігається різке його зниження, що є наслідком того, що гума автопокришки вулканізована і в малих кількостях взаємодіє з полімерною матрицею. Зі збільшенням вмісту гуми вулканізовані частинки гуми розрихлюють полімерну матрицю і, таким чином, активних центрів, які створюють умови для підвищення адгезії «наповнювач-полімер», стає менше.

Ударна в'язкість збільшується через розподіл напружень у полімерній матриці, які виникають зі збільшенням вмісту вулканізованої гуми і описується виразом 2:

$$a = 0,0833\varphi^4 - 1,1667\varphi^3 + 5,9167\varphi^2 - 5,8333\varphi + 31 \quad (2)$$

В результаті того, що гума автомобільних покришок вулканізована, адгезія її з полімерною матрицею невелика. Для забезпечення кращої адгезії між поліпропіленом і вулканізованою гумою використовували явище компатибілізації. Явище компатибілізації полягає в покращенні інтерфейсної взаємодії сумішей полімерів за допомогою фізичних і хімічних домішок. Хімічна компатибілізація полягає у створенні хімічних зв'язків між компонентами суміші на межі розділу фаз.

За даними [5] для компатибілізації ПП і гуми використовують прищеплені кополімери з реакційно здатними групами або гуму, яка вміщує реакційні групи до ПП [6,7,8]. Утворення хімічних зв'язків між частинками гуми і поліпропіленовою матрицею призводить до підвищення якості змішування і покращення фізико-механічних характеристик сумішей. В якості компатибілізатора використовували Orevac (співполімер етилену і акрилового ефіру). Оптимальний вміст вулканізованої гуми у поліпропілені складає 15%.

Присутність компатибілізатора в кількості 3% підвищує взаємодію на межі полімер-наповнювач, що приводить до покращення експлуатаційних властивостей композиції [9].

Для покращення текучості композиції в процесі переробки в неї додають парафін або сіліконову рідину в кількості 1-3%. ПТР композиції з вмістом вулканізованої гуми 15%, яка пройшла термообробку при $T=300^{\circ}\text{C}$ на протязі 30 хвилин і вмістом парафіну від 1% до 3% змінюється від 2,5 г/10хв. до 3,1 г/10хв. Для оцінки впливу температури на текучість композиції (вміст гуми 15%, парафіна 2%, компатибілізатора 3%) визначали ПТР при різних температурах.

Зі збільшенням вмісту гумового наповнювача щільність розплаву спадає. Це пов'язано з природою наповнювача, при більшому вмісті відходів гуми композиція втрачає здатність до течії, тобто в'язкість композиції зростає, крім того введення напо внювача призводить до утворення певних дефектів у структурі матеріалу. Відповідне явище спостерігається також для композиції, в якій наповнювач оброблений ореваком. Для підтвердження закономірності була визначена в'язкість зразків композиційного матеріалу. Залежність в'язкості від вмісту гумового наповнювача та від швидкості зсуву представлені на рис. 2

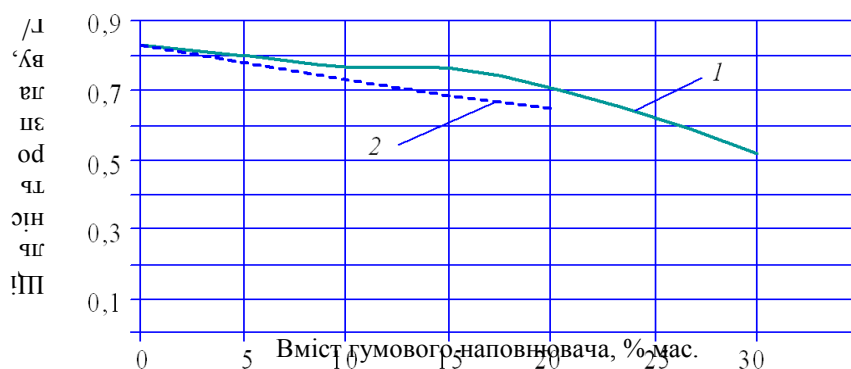


Рис 2. Залежність щільності розплаву композиційного матеріалу від вмісту гумового наповнювача

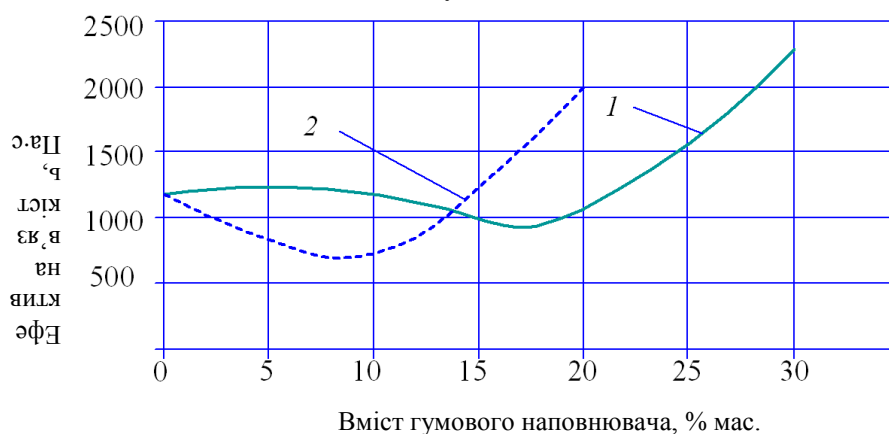


Рис. 3. Залежність показника ефективної в'язкості від вмісту гумового наповнювача:

1 – композиція поліпропілену з відходами гуми; 2 – композиція поліпропілену з відходами гуми, поверхня яких оброблена ореваком

Із значень ПТР і щільності була визначена ефективна в'язкість (рис.3.) в діапазоні градієнтів швидкості 10–50 с⁻¹.

Оцінюючи вплив кількості наповнювача на в'язкість системи, можна зробити висновок, що для композиції з відходами гуми спостерігається спочатку зменшення в'язкості системи і при вмісті наповнювача більше 20 % стрімке зростання досліджуваного показника.

Подібна закономірність характерна для композиції з обробленою поверхнею наповнювача, проте стрімке зростання в'язкості спостерігається вже при вмісті 10% гумового наповнювача. Це пояснюється тим, що при використанні компатибілізатору утворюється система з кращими зв'язками між полімерною матрицею та наповнювачем. Зі збільшенням вмісту наповнювача кількість введених добавок зростає, що й пояснює стрімке зростання в'язкості системи. Залежність швидкості зсуву від в'язкості підтверджує той факт, що досліджувана композиція є типовою неньютонівською системою. Неньютонівська поведінка розплаву композиції при її течії пояснюється особливостями молекулярної будови полімерної матриці: молекули ПП орієнтуються вздовж потоку, послаблюючи опір до течії; при збільшенні напруження зсуву руйнуються структурні агрегати молекул ПП, що призводить до зменшення в'язкості системи.

Під час переробки полімерні розплави мають еластичні властивості, які полягають у здатності полімерного розплаву деформуватися під дією напружень та відновлювати форму після припинення їх дії. Оскільки в якості наповнювача в системі використовуються гумові відходи, що представляють собою систему певних вулканізованих гумових компонентів, досліджуваний композиційний матеріал характеризується підвищеними еластичними властивостями. Розширення струменя є показником відновлення деформацій, які діяли на розплав в процесі формування.

В залежності від призначення готового виробу, його властивостей можна прогнозувати кількість гумових відходів та їх дисперсність, тобто передбачити склад композиції, яку необхідно одержати [9].

Методом математично-статистичного планування за допомогою ортогонального плану проведено оптимізацію складу композиції за даними двофакторного експерименту при зміні вмісту та дисперсності гумових відходів. Визначено в залежності від дисперсності та вмісту гумової крихти відносне видовження та ПТР, що дозволяє знайти раціональні параметри переробки. Якщо ПТР збільшується, то відповідно знижуються навантаження на обладнання і зменшуються енергетичні витрати. Крім того зменшується в'язкість і полегшується технологічні умови переробки. Якщо навпаки, тоді необхідно коригувати рецептурний склад.

Існуючий метод пошуку екстремуму, який ілюструється діаграмою «склад – властивості», відповідає формальній залежності міцності від вмісту та дисперсності гумових відходів. У зв'язку з цим виникла необхідність оптимізації складу композиції шляхом підбору оптимального співвідношення компонентів та знаходження оптимальної сумарної концентрації та дисперсності гумових відходів.

Оптимізація складу оцінювалась за максимальною міцністю композиції при різному вмісті гумових відходів. Проведено оптимізацію складу поліпропілену за даними повного двофакторного експерименту при зміні вмісту гумових відходів та їх дисперсності.

Для композиції поліпропілен + гумові відходи використано математичну модель, параметри якої знайдено в результаті проробки ортогонального композиційного плану другого порядку.

Перевага графічного методу аналізу номограм над математичним полягає в тому, що математичний метод не враховує різниці за розмірами частинок в певному інтервалі дисперсності (при одержанні гумової крихти є можливість казати тільки про граничні та середні розміри частинок).

Тому запропоновано для визначення раціональних параметрів переробки використовувати саме графічний метод аналізу [10].

Таким чином, за допомогою вищевказаних графічних залежностей можна визначати не тільки параметри переробки, а і склад термоеластопластичної композиції в залежності від прогнозованих властивостей готового виробу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Переработка отходов производства синтетических каучуков в полимерную крошку «Поликрош СК» / Попова Л.В., Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Корыстин С.И. //Каучук и резина. 2007, №5. – с.28–30.
2. Малозатратная регенерация отходов резинотехнического и шинного производств / Шаховец С.Е., Богданов В.В. // Каучук и резина. 2006, №2. – с. 30–31.
3. Физико-химические основы восстановления изношенных шин / Евзович В.Е., Кавун С.М. // Каучук и резина. 2006, №3. – с. 30–35.
4. Переработка отходов производства синтетических каучуков в полимерную крошку «Поликрош СК» / Попова Л.В., Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Корыстин С.И. //Каучук и резина. 2007, №5. – с.28–30.
5. K.Khait and S.H.Carr. Solid-State Pulverisation: A New Polymer Processing and Power Tehnology, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 2001. .57 p.
- 6.Свойства резин на основе радиационного регенерата бутилкаучука и возможности их применения / Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Степанов П.А., Палютин Ф.М. // Каучук и резина. 2006, №5. – с. 38–41.
7. Влияние отходов резины на свойства ПП композиций// Савченко Б.М, Гриненько В.М, А.В. Пахаренко А.В, Кострицкий В.В, Пахаренко В.А, Пластические массы №1, 2007. – с. 31–33.
8. Розробка еластомерних композицій із використанням продуктів переробки амортизованих гумових виробів / Голуб Л.С.// Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. К.: 2005. – 20 с.
9. Термоеластоласти на основі поліпропілену, наповненого модифікованими дисперсними відходами гуми / П.А.Кузнецов, В.В. Миленина, О.В.Пахаренко, О.В. Шаповал, В.О. Пахаренко, В.І. Тимченко, А.П.Филонов, //Хімічна промисловість України. 2008, № 5. – с.28–33.
10. Кузнецов П.О., Яценко А.С., Пахаренко В.В., Шостак Т.С., Пахаренко О. В. Властивості поліпропіленової композиції, яка наповнена волокнистими відходами гуми //Хімічна промисловість України. – 2007. №4.– с.81–89.