

Винахід відноситься до гумової технічної промисловості, зокрема до технології одержання регенерату з відходів виробництва гум на основі фтореластомерів, яка характеризується спрощенням її технології, зниженням енергоємності, підвищеними показниками якості регенерату та дозволяє вирішити проблему утилізації відходів та екології без додаткових затрат.

Відомий спосіб одержання регенерату із гум на основі СКФ-26 окислювальним руйнуванням поперечних зв'язків подрібненої гуми обробленням перманганатом калію ( $\text{KMnO}_4$ ) в суміші ацетону з льодяною оцтовою кислотою протягом чотирьох годин при  $20^\circ\text{C}$  при вздовжуванні, після чого реакційну масу оброблювали бісульфітом натрію для розчинення  $\text{MnO}_2$ , промивали водою і висушували [патент США № 3291761, 1966 р.]. Спосіб складний у технічному відношенні, вимагає подрібнювального обладнання, великої кількості легколетких хімічних і токсичних реагентів, спеціального хімічного обладнання, великих витрат електроенергії.

Відомий також спосіб одержання регенерату з гум на основі фтореластомерів, вибраний в якості прототипу, в якому механодеструктивне руйнування вулканізаційної структури подрібненої гуми відбувається на вальцях при зазорі між валками 0,4-0,5 мм протягом 15-25 хв. до утворення пластикату ("шкурки") [Tufts E. Rubber Age, 1959, 84, p. 963; Hunger B., Studtmann H.D. Plast und Kautschuk, 1976. В.Л. 23. № 3 S. 218-269; Донцов А.А. и др. Каучук и резина, 1978 № 5, С. 13-16.]

Спосіб енергоємний, вимагає вальців з високим розпірним зусиллям та необхідності подрібнення гумових відходів перед подачею їх на вальці, малопродуктивний. Якість одержаного регенерату низька і у складі однотипних гумових систем розподіляється нерівномірно.

Мета винаходу полягає у спрощенні технології одержання модифікованого регенерату, зниженні енергоємності процесу, підвищенні якості регенерату шляхом покращення його розподілу у складі однотипних гумових систем.

Поставлена мета досягається тим, що у відомому способі одержання регенерату з відходів виробництва гум на основі фтореластомерів відходи виробництва гум спочатку підігрівають до  $140-160^\circ\text{C}$  протягом 20-40 хв. на звичайному пресовому обладнанні, після чого їх вальцюють при тонкому зазорі між валками 0,4-0,5 мм до одержання пластикату. До пластикату вводять модифікуючі низьков'язкі низькомолекулярні фторвмістимі еластomers, наприклад, СКФ-260НМ, ФАП-3 в кількості від 5,0 до 10,0 мас.ч на 100 мас.ч. пластикату.

Ознаки, що є загальними для відомого і заявленого способів, заключаються у вальцюванні відходів гум на вальцях з тонким зазором між валками 0,4-0,5 мм до утворення пластикату.

Причиною, що перешкоджає одержанню у відомому способі необхідного технічного результату, з однієї сторони, є операція подрібнення гумових відходів та необхідність використання додаткового обладнання. З другої сторони, навіть у подрібненій гумі механодеструктивне руйнування вулканізаційної структури відбувається дуже тяжко, а значить, розподіл її у складі однотипних гумових систем нерівномірний. Цей фактор впливає на якість готової продукції, тобто модифікованого регенерату.

Порівняльний аналіз з прототипом дозволяє зробити висновок про те, що заявлений спосіб відрізняється від відомого тим, що відходи гумового виробництва без подрібнення підігрівають до температури  $140-160^\circ\text{C}$  протягом 20-40 хв. на звичайному пресовому обладнанні, після чого їх вальцюють на вальцях і вводять модифікуючі добавки.

В заявленому способі відсутня операція подрібнення гумових відходів, у зв'язку з чим відпала необхідність в обладнанні для їх подрібнення, зокрема вальців з високими розпірними зусиллями для пластикації відходів.

При вальцюванні фтореластомеру СКФ-26 на холодних валках при тонкому зазорі ступінь руйнування його глобулярної структури росте [Донцов А.А., Новицкая С.П. и др. Каучук и резина, М., 1980, № 3, 13 с., 1981, №7, С. 16-21].

Результатом зміни структури фторкаучуку є підвищення його характеристичної в'язкості і в'язкості по Муні каучуку і сумішей на його основі, підвищення когезійної міцності. Пластикація СКФ-26 при  $150^\circ\text{C}$  менш впливає на пластоеластичні властивості еластомеру і його сумішей. Слід думати, що аналогічно поведуть в цих умовах і вулканізати (відходи) гумових сумішей на основі СКФ-26 при вальцюванні, так як при вулканізації гумових сумішей із СКФ-26 при  $150-160^\circ\text{C}$  зшивання відбувається в основному по неглобулярній частці каучуку, а глобулярна структура в значній мірі зберігається, внаслідок чого структура пластикату нагадує структуру вихідного каучуку.

При пластикації відходів із гум на основі СКФ-26 на вальцях, підігрітих до  $150^\circ\text{C}$ , прискорюється руйнування вулканізаційної структури, а глобулярна структура майже не змінюється, про що свідчить незначне зниження в'язкості по Муні пластикату за рахунок руйнування вулканізаційної структури. Тому з метою помітного зниження в'язкості пластикату і підвищення його спорідненості до однотипної гумової суміші, в пластикат вводили теплостійкі низькомолекулярні або низьков'язкі модифікуючі добавки.

Дослідженнями підтверджено, що найкращими добавками є низькомолекулярний фторкаучук СКФ-260НМ та низьков'язкий фторакрилатний полімер ФАП-3.

Сутність винаходу

Задача, на рішення якої направлений винахід, заключається у створенні відносно простої і економічної технології одержання модифікованого регенерату з використанням відходів виробництва гум на основі фтореластомерів.

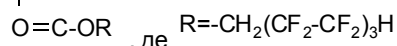
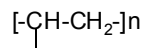
Технічний результат заключається у виключенні операції подрібнення відходів гум і, як слідство, виключенні обладнання для їх подрібнення. А підігрів відходів гум перед вальцюванням призводить до підвищення ефекту механодеструктивного руйнування їх вулканізаційної структури та рівномірного розподілу модифікуючих агентів в них.

В технологічному процесі одержання модифікованого регенерату в якості основного компоненту використано відходи виробництва гум на основі фтореластомерів, таких як ІРП-1287, ІРП-1345. ТУ У 6 00152135.028-96, ІРП-1316 ТУ 005 216-99 та інш.

При цьому вказані відходи задовольняють необхідним гігієнічним вимогам, що дозволяє використовувати їх в якості сировини для одержання модифікованого регенерату.

В якості модифікуючих добавок вибрані низьков'язкий фторакрилатний каучукоподібний полімер ФАП-3 та

низькомолекулярний фторкаучук СКФ-260НМ.  
ФАП-3 представляє собою полімер загальної



Аналогічні поліфторакрилати описані в літературі [Галин-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе.-М-Л; Химия. 1966, 7 с; Уолл Л. Фторполимеры (перевод с англ. И.Л. Кнунынца и В.А. Пархоменко. - М.: Мир, 1975, 448 с].

В Росії вони вперше одержані в Державному інституті прикладної хімії. Відомостей з використання їх в якості полімерних модифікаторів для модифікації регенерату із вулканізованих відходів гум на основі фтореластомерів в літературі немає. Гуми на основі фторакрилатних каучуків мають значення умовної міцності при розтягу 8,0 МПа, відносне подовження 400%, а також високу стійкість до органічних розчинників. Середня молекулярна маса фторакрилатного полімеру в бензотрифториді визначена віскозиметричним методом, за нашими дослідженнями складає 900000 і вище.

Низькомолекулярний фторкаучук СКФ-260НМ випускається в Росії, відомості про його використання в якості модифікатора регенерату із гум на основі фтореластомерів в літературі також відсутні.

Приклад виконання способу заключається у наступному.

Відходи виробництва гум на основі фтореластомерів однакової маси спочатку підігрівали на звичайному пресовому обладнанні до температури 140-160°C, переважно 150°C протягом 20-40 хв. Підігріті відходи гум пропускали через вальці 12" з зазором між валками 0,4-0,5 мм 10-15 хв. до одержання пластикату ("шкурки"). Вальцювання проводили у присутності низьков'язких низькомолекулярних фторвмістих модифікаторів, таких як СКФ-26 ОНМ, ФАП-3, у співвідношенні від 5,0 до 10,0 мас.ч модифікатора на 100 мас.ч. пластикату. Одержаний модифікований регенерат випробували.

Для експериментальної перевірки заявленого способу було виготовлено 25 зразків із відходів гум СКФ-26, підігрітих до 120 ÷ 170°C на протязі 10 ÷ 50 хв. і вулканізованих із них (табл. 1), 10 зразків модифікованих регенератів і вулканізованих із них (табл. 2), а також 6 зразків регенератвмістих гум (табл. 3).

Зразки немодифікованих, модифікованих регенератів, вулканізованих з них та регенератвмістих гум випробували за наступними показниками:

Немодифіковані та модифіковані

регенерати:

в'язкість по Муні при 150°C ГОСТ 10722

когезійна міцність ГОСТ 270

ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні ГОСТ 9.030

Вулканізати регенератів:

умовна міцність при розтягу ГОСТ 270

відносне подовження при розриві ГОСТ 270

твердість по Шору А ГОСТ 263

ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні ГОСТ 9.030

Регенератвмістими гумові суміші і

вулканізати з них:

в'язкість по Муні при 150°C ГОСТ 10722

умовна міцність при розтягу ГОСТ 270

відносне подовження при розриві ГОСТ 270

твердість по Шору А ГОСТ 263

опір до роздиру ГОСТ 262

зміна відносного подовження після ГОСТ 9.024

старіння у повітрі при 250°C, 72 год.

зміна об'єму при дії середовища ТС-1 при ГОСТ 9.030

150°C, 24 год.

Відносна остаточна деформація при ГОСТ 9.029

стиску на 20% у повітрі при 200°C, 24 год.

До пропущених через вальці пластикатів за прикладом 14 (табл. 1) додавали модифікуючі добавки СКФ-26 ОНМ та ФАП-3 у співвідношенні 2-15 мас.ч. модифікатора на 100 мас. ч. регенерату. Вальцювання продовжували до одержання однорідної маси. Модифіковані регенерати випробували.

Для підтвердження властивостей модифікованих регенератів їх вулканізували у вулканізаційному пресі при (151±3)°C на протязі 40 хв. та термостатували по режиму 200°C на протязі 24 год. Результати випробувань невулканізованих та вулканізованих модифікованих регенератів приведені в табл. 2.

Регенератвмістими гумові суміші на основі СКФ-26 та вулканізати з них готували відомим методом. Спочатку змішували каучук з наповнювачами, в одержану суміш вводили модифікований регенерат у співвідношенні гума:регенерат 70:30; 50:50 по об'єму, оксид магнію, вулканізуючий агент, пропускали через вальці і вулканізували. Результати випробувань регенератвмістих гумових сумішей та гум з них представлені в табл.3.

В таблиці 1 представлені дані впливу температури і часу попереднього підігріву відходів гум на властивості отриманих пластикатів та вулканізованих з них (без модифікуючих добавок).

При попередньому підігріві відходів гум із фтореластомерів (до 140 ÷ 160) °C (приклади 12-16) і вальцюванні протягом 10-50 хв. відбувається руйнування вулканізаційної структури гуми, перетворення її у пластикат ("шкурку"), про що свідчить незначне, але помітне зниження в'язкості по Муні пластикату.

Як видно із даних табл. 1 (приклади 13-15) при температурах підігріву відходів гуми 140 ÷ 160°C за час. 20-40 хв. забезпечується високий комплекс властивостей пластикатів та вулканізованих з них. Оптимальні властивості

пластикату забезпечуються у прикладі 14 при температурі підігріву 150°C за час 30 хв.

Пластикат, одержаний за цих умов, більш технологічний в порівнянні з прототипом. Його в'язкість по Муні знаходиться в межах 210-215 ум. од., в той час як у прототипу 250 ум. од., ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні 235%, у прототипу ступінь зміни маси всього лиш 175%.

Фізико-механічні показники вулканізаторів з них залишаються на рівні прототипу за виключенням ступеня рівноважної зміни маси в ацетоні, що відповідає 140%, в той час як у прототипу 110%.

Проведення вальцювання при знижених температурах, наприклад при 120°C, приводить до значного погіршення технологічних властивостей пластикату та вулканізату з нього. Підвищення температури більш ніж 160°C, наприклад 170°C, не приводить до покращення технологічних властивостей пластикатів, збільшує тільки енергетичні витрати на підігрів.

В таблиці 2 представлені результати впливу типу і дозування вибраних модифікуючих добавок на властивості регенерату, одержаного за прикладом 14. Кращий комплекс показників забезпечується при дозуванні модифікаторів СКФ-26 ОНМ та ФАП-3 від 5 до 10 мас. ч. на 100 мас.ч. пластикату (приклади 28-30, 33-35). При зменшенні кількості модифікуючих добавок властивості регенерату погіршуються, в'язкість ще висока (210 ум.од.), ступінь рівноважної зміни маси недостатня. При збільшенні кількості модифікуючих добавок вище оптимальних особливих переваг властивостей регенерату та його вулканізаторів не набувається.

В табл.3 приведені властивості регенератвмістимих гум на основі СКФ-26 в порівнянні з контрольною гумою. Показники гум у відповідності до ТУ 005216-99. З таблиці видно, що регенератвмістими гуми (приклади 40-43) за своїми показниками майже не відрізняються від показників контрольної гуми, а у регенератвмістимих гум без модифікаторів (приклади 38-39) показники гірші.

Гуми з модифікованим регенератом характеризуються високою технологічністю, в'язкість по Муні сумішей знаходиться в межах 102-120 ум. од., в той час як у контрольних гум 140-156 ум. од., значення відносного подовження при розриві також підвищене, останні показники повністю відповідають вимогам ТУ.

Таким чином, запропонований спосіб отримання модифікованого регенерату з відходів виробництва гум на основі фтореластомерів має значні переваги перед існуючими способами. Завдяки виключення операції подрібнення відходів перед подачею їх на вальці відпадає необхідність у використанні обладнання для подрібнення їх та вальців з високими розпірними зусиллями, значно зменшується енергоємність, підігрів відходів гуми здійснюється на звичайному пресовому обладнанні.

Якість одержаного регенерату висока, що підтверджується рівномірним розподілом його у складі однотипних гум.

Таблиця 1

Вплив температури і часу підігріву відходів з гуми на основі СКФ-26 на властивості одержаних пластикатів та вулканізаторів із них (немодифікованих)

Показники	Прототип	Температура і час підігріву відходів фторвмістимих гум				
		120°C за час у хв.:				
		10	20	30	40	50
	1	2	3	4	5	6
Властивості пластикатів						
В'язкість по Муні, ум. од.	250	240	235	235	230	230
Когезійна міцність, МПа	3,4	3,5	3,4	3,2	2,9	3,0
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	175	180	191	195	200	201
Властивості вулканізаторів з них						
Умовна міцність при розтягу, МПа	8,9	9,4	9,5	9,4	9,3	9,2
Відносне подовження при розриві, %	153	165	169	169	170	171
Твердість по Шору А, умов. од.	78	75	75	74	74	74
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	110	120	121	124	125	130

Продовження таблиці 1

Показники	Температура і час підігріву відходів фторвмістимих гум				
	140°C за час у хв.:				
	10	20	30	40	50
	7	8	9	10	11
Властивості пластикатів					
В'язкість по Муні, ум.од.	230	225	215	215	220
Когезійна міцність, МПа	3,5	3,3	2,8	2,9	3,0
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	215	220	230	235	240
Властивості вулканізаторів з них					
Умовна міцність при розтягу, МПа	9,3	9,4	9,5	9,4	9,3
Відносне подовження при розриві, %	175	176	179	180	175

Твердість по Шору А, ум.од.	74	74	73	73	74
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	129	130	135	135	140

Продовження таблиці 1

Показники	Температура і час підігріву відходів фторвмістимих гум				
	150°C за час у хв.:				
	10	20	30	40	50
	12	13	14	15	16
	Властивості пластиків				
В'язкість по Муні, ум.од.	220	215	210	215	215
Когезійна міцність, МПа	3,0	2,9	2,8	2,8	2,4
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	220	226	235	240	240
	Властивості вулканізаторів з них				
Умовна міцність при розтягу, МПа	9,3	9,6	9,8	9,7	9,6
Відносне подовження при розриві, %	170	175	180	180	175
Твердість по Шору А, ум.од.	74	75	73	72	72
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	130	135	140	145	146

Продовження таблиці 1

Показники	Температура і час підігріву відходів фторвмістимих гум				
	160°C за час у хв.:				
	10	20	30	40	50
	17	18	19	20	21
	Властивості пластиків				
В'язкість по Муні, ум. од.	210	215	205	210	210
Когезійна міцність, МПа	3,1	3,0	2,8	2,9	2,8
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	225	230	236	240	245
	Властивості вулканізаторів з них				
Умовна міцність при розтягу, МПа	9,3	9,5	9,6	9,5	9,2
Відносне подовження при розриві, %	174	175	178	177	170
Твердість по Шору А, ум. од.	74	73	72	72	73
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	133	135	140	141	140

Продовження таблиці 1

Показники	Температура і час підігріву відходів фторвмістимих гум				
	170°C за час у хв.:				
	10	20	30	40	50
	22	23	24	25	26
	Властивості пластиків				
В'язкість по Муні, ум. од.	210	215	210	200	201
Когезійна міцність, МПа	3,1	3,0	3,2	3,5	3,5
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	195	200	190	180	180
	Властивості вулканізаторів з них				
Умовна міцність при розтягу, МПа	9,2	9,3	9,2	9,1	9,2
Відносне подовження при розриві, %	169	171	165	160	161
Твердість по Шору А, ум. од.	73	73	72	71	71
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	135	136	138	140	140

Таблиця 2

Вплив типу і дозування модифікуючих добавок на властивості регенерату із гумових відходів на основі СКФ-26.

Найменування показників	Тип і вміст модифікатора, мас.ч на 100 мас.ч регенерату									
	СКФ-26 ОНМ					ФАП-3				
	2	5	7	10	15	2	5	7	10	15
	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	Властивості невулканізованого модифікованого								регенерату	

В'язкість по Муні [МБ4+4(150°С)], ум. од.	210	175	160	150	145	215	173	165	160	151
Когезійна міцність, МПа	2,8	2,8	2,7	2,5	2,5	3,1	3,0	2,9	2,8	2,6
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	235	238	240	245	250	230	233	236	238	241
Властивості вулканізованого модифікованого регенерату										
Умовна міцність при розтягу, МПа	9,2	8,9	8,7	8,4	7,1	9,5	9,0	8,7	8,5	7,0
Відносне подовження при розриві, %	188	190	198	199	210	189	195	200	203	214
Твердість по Шору А, ум. од.	72	71	70	70	70	73	71	71	70	71
Ступінь рівноважної зміни маси в ацетоні, %	136	135	137	139	141	134	136	135	137	142

- Регенерат, виготовлений за прикладом 14 табл. 1 (оптимальний варіант)

Таблиця 3

Властивості регенератвмістимих гум на основі СКФ-26

Найменування показників	Контрольна гума	Без модифікатора		Вміст модифікатора на 100 мас.ч. регенерату			
				10 мас.ч. СКФ-260НМ		10 мас.ч. ФАП-3	
		Співвідношення гума : регенерат					
		70:30	50:50	70:30	50:50	70:30	50:50
	37	38	39	40	41	42	43
В'язкість гумової суміші по Муні при 150 °С, ум. од.	140	148	156	102	115	107	• 120
Умовна міцність при розтягу, МПа	12,5	12,8	13,0	12,3	12,6	12,5	12,7
Відносне подовження при розриві, %	148	150	145	183	175	190	185
Твердість по Шору А, ум. од.	75	78	82	74	75	73	74
Опір роздиру, кН/м	34	35	36	33	34	31	32
Зміна відносного подовження після старіння у повітрі при 250 °С, 72 год, %	-25	-20	-15	-16	-15	-20	-17
Зміна об'єму при дії середовища ТС-1, при 150°С, 24 год, %	- +10	+7,2	+7	+6	+9	+7	+5
Відносна залишкова деформація при стисненні на 20 % у повітрі при 200 °С, 24 год,%	45	60	68	40	38	45	39