

Розглянуто технологічні особливості модифікації подрібненого вулканізату (ПВ) в різному типі обладнання: змішувальні вальці та зачинений гумозмішувач. Вивчено технологічні аспекти виготовлення сумішей з двостадійно модифікованим ПВ. Показано, що застосування аміномісних сполук та композиту- «Пластол» для обробки поверхні ПВ в гумозмішувачі є більш ефективним.

Розроблені та описані в статті методи модифікації можуть бути використанні в виробництві

Ключові слова: подрібнений вулканіза́т, гумозмішувач, двостадійна модифікація, композит

Рассмотрены технологические особенности модификации измельченного вулканизата (ИВ) в различных видах оборудования: смесительных вальцах и закрытом резиносмесителе. Изучено технологические аспекты изготовления смесей содержащих двухстадийно модифицированный ИВ. Показано, эффективность использования аминосодержащих соединений и композита – «Пластол» для обработки поверхности ИВ в резиносмесителе.

Разработанные и описанные в статье методы модификации могут быть использованы в производстве

Ключевые слова: измельченный вулканизат, резиносмеситель, двухстадийная модификация, композит

The technological features of modification of the crushed vulcanizate (CV) are considered in the different type of equipment: mixer rollers and heated periodic closed rubber mixer . The technological aspects of making of mixtures are studied from two-phase updating CV. Is shown advantages of application of amino compound connections and composite- of «Plastol» for treatment of surface of CV in rubber mixer is more effective. Developed and the methods of modification described in the floor can be the use in a production

Key words: crushed vulcanizate, rubber mixer, two-phase modification, composite

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ПОДРІБНЕНОГО ВУЛКАНІЗАТУ НА РІЗНОМУ ОБЛАДНАННІ

Ю.М. Ващенко

Кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедру*

Контактний тел.: 67-23-80

E-mail: vashchenko@a-teleport.com

О.О. Грицак

Аспірант*

*Кафедра хімії та технології переробки еластомерів Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

1. Вступ

Останнім часом однією з перспективних ланок гумового виробництва вважається промисловість переробки гумових відходів. В багатьох країнах зношені шини використовуються в якості палив та для отримання енергії, а також при будівництві, але таке використання цінних, майже не використаних, сировинних ресурсів не є ефективним.

Гумові відходи доцільно використовувати таким чином, щоб одночасно з вирішенням проблеми їх

утилізування, отримувати цінні сировинні та енергетичні ресурси. Для ефективного застосування ПВ його потрібно модифікувати або регенерувати. Відомо[1], що при введенні регенерату в гумові суміші збільшується швидкість змішування, час виробництва виготовлення сумішей на вальцях або в закритому гумозмішувачі зменшується на декілька хвилин, а в деяких випадках і в двічі. Регенерат в гумових сумішах можна розглядати як зшитий полімер, що обумовлює сталі властивості регенератних сумішей при їх переробці. Регенератні суміші мають меншу

усадку та високу каркасність. При вулканізації виробів з регенератом без використання форм деформація заготовки незначна. При повторному вальцюванні регенератні суміші менше підлягають пластикації, ніж суміші виготовлені на основі канчуків. Внаслідок невеликих теплоутворень суміші з регенератом безпечні (нечутливі) до підвулканізації при обробці на вальцях, каландрах, в гумозмішувачах та шприц-машинах. При введенні в гумові суміші регенерату можна використовувати великі швидкості шприцювання та каландрування при збереженні профілю формованої заготовки. Застосування регенерату ефективно для промазки тканин на каландрах. З використанням регенерату також зменшуються витрати оксиду цинку та прискорювачів, при формовій вулканізації регенератні суміші перешкоджають появі пор та реверсії вулканізації. До недоліків регенерату, що перешкоджає його повному використанню відносять зменшення еластичності гум, модуля, міцності при розриві, опір роздиранню, тертю та втомної міцності. Регенерат [2,3], застосовують в виробництві шин, гумовотехнічних виробів, взуття. В дії з розчинниками регенерат дає цінні клеї з збільшеним складом каучукової частки, він легко диспергується в воді і в суміші з натуральним або синтетичним латексом, забезпечує отримання високоякісних адгезивів, з чистого регенерату готують лише невідповідальні вироби: килими, побутові доріжки, напівтверді ізоляційні трубки, садові рукави та інше.

Відомо, що додавання подрібненого вулканізатору до гум призводить до зниження міцнісних показників, тому для збільшення ефективності застосування поверхню ПВ обробляють активними речовинами.

2. Мета та сутність роботи

Раніше було показано [4,5], що поверхневу обробку ПВ можна проводити як на валковому обладнанні, так і в змішувачі з Z-подібними лопатками, що обігріваються. Мета роботи полягає в порівнянні ефективності обробки ПВ з використанням як валкового обладнання, так і зачищеного гумозмішувача періодичної дії.

В гумозмішувачі еластомерний композит обробляється при певній температурі в межах 100-150°C. Швидкість обертання валків 55об./хв. Продукт, що випадає з гумозмішувача охолоджується в піддоні. Щоб полегшити охолодження регенерату і запобігти наступному злипанню листів, їх пропускають через охолоджувальну установку, де вони обробляються емульсією.

Відомо [6], що ефективною є двостадійна обробка поверхні ПВ: на першій стадії водними розчинами амінами, а на другій смоляними композитами.

Базуючись на раніш проведених дослідженнях, модифікацію поверхні ПВ провели оптимальними водними розчинами за умов, наведених в таблиці 1. В роботі використовували гумову крихту від подрібнення еластичних дорнів з розміром часток – 0,8мм, та 2мм, так як остання є більш дешевою, на ЗАТ«Еластомер», та додавали до складу гумових сумішей, що призначені для виробництва гумових чобіт.

Фізико – механічні показники серійних гум на основі карбоцепних каучуків, що мають в своєму складі ПВ, оброблений водними розчинами амінів наведено в таблиці 1.

Проаналізувавши наведені дані бачимо, що модифікований ПВ є більш ефективним та в гумових

Таблиця 1

Фізико-механічні показники для серійних гум, що мають в своєму складі ПВ оброблений розчинами амінів

показники	Обробка водними розчинами амінів		
	Попередня витримка ПВ в водному розчині аміну, протягом 12год, за нормальних умов	ПВ з розміром часток 0,8мм.	ПВ з розміром часток 2,0мм.
Серійна суміш-з необробленим ПВ			ПВ з розміром часток 0,8мм.+ ПВ з розміром часток 2,0мм.
Умовна міцність при розтяганні, МПа	13,2	13,0	12,0
- після старіння при 120°C*-24год.	12,5	11,2	-
Відносне подовження, % при 25°C:	380	360	300
- після старіння при 120°C*-24год.	250	200	-
Зовнішній вигляд	ПВ в гумовій суміші набуває однорідного вигляду він повністю розподіляється як в матриці каучуку так і в гумовій суміші, після розриву зразків розрив однорідний, а не по включенню.	ПВ в гумовій суміші набуває вигляду однорідно розподіленої модифікованої маси, але на зрізі цієї гумової суміші можна побачити і частинки модифікату, що свідчить не про повне розподілення активної речовини	ПВ в гумовій суміші набуває вигляду однорідно розподіленої маси, але на зрізі цієї гумової суміші бачимо частинки ПВ

сумішах розподіляється більш рівномірно, що забезпечує отримання гум з високим фізико- механічними властивостями. Попередня витримка ПВ при нормальних умовах не потребує використання енергоносіїв, а термін обробки гумової крихти в гумозмішувачі зменшується. Таким чином застосування дешевої гумової крихти 2,0мм та зниження енергоспоживання в процесі обробки без погіршення властивостей гумових виробів є доцільним.

Відомо, що при виробництві регенерату використовують мазут, однак в зв'язку з тим, що це - нафтова сировина, яка є токсичною та вже дефіцитною сировиною, було проведено дослідження з метою заміни мазуту та підвищення якості регенерату.

Таблиця 2

Фізико-механічні показники для гомілкової гумової суміші, що містить в своєму складі ПВ оброблений Пластолом

показники	Обробка Пластолом		
	Попередня витримка ПВ в Пластолі, протягом 12год, за нормальних умов		Обробка ПВ Пластолом в гумозмішувачі
	ПВ з розміром часток 0,8мм.	ПВ з розміром часток 2,0мм.	
Умова міцність при розтягненні, МПа при 25°С	2,0	6,4	12,8
- після старіння при 120°С протягом 12 год.	2,4	2,56	15,1
Відносне подовження, % при 25°С:	150	180	360
- після старіння при 120°С протягом 12 год.	75	36	155
Зовнішній вигляд	ПВ в гумовій суміші набуває вигляду нерозподілених агломератів з надлишком маслянистої частини	ПВ в гумовій суміші набуває вигляду неоднорідно розподіленої модифікованої маси	ПВ рівномірно розподілений як в матриці каучуку так і в гумовій суміші модифікуюча добавка розподілена рівномірно маслянистого залишку не спостерігається

Відомо [2,3], що при регенерації гум можна застосовувати лецитин, а при виробництві рослинних олій

утворюються продукти, які його містять. В зв'язку з цим запропоновано використовувати замість мазуту добавку Пластол - яка являє собою продукт доробки фосфатидного концентрату, що утворюється при виготовленні рослинних олій, та містить у своєму складі лецитин. Крім того, Пластол на відміну від мазуту нетоксична речовина та виробляється зі сировини що відновлюється.

З метою визначення технологічних особливостей модифікації гумову крихту витримували в Пластолі за нормальних умов, а також проводили обробку безпосередньо в гумозмішувачі.

З метою визначення оптимальних параметрів обробки гумової крихти в гумозмішувачі проведено дослідження впливу коефіцієнту завантаження та температури процесу обробки в гумозмішувачі, на ефективність застосування гумової крихти в еластомерних композиціях. На рисунках показано залежність умовної міцності гум, які містять оброблений вулканізатор від параметрів попередньої обробки Пластолом не є ефективною, а більш доцільно додавати Пластолом в гумозмішувачі.

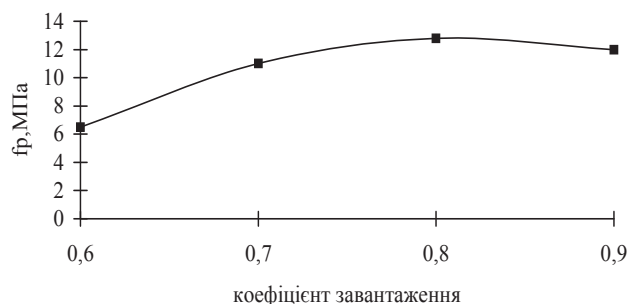


Рис. 1. Умова міцність при розтягуванні f_p гум від коефіцієнту завантаження гумозмішувача подрібненим вулканізатором

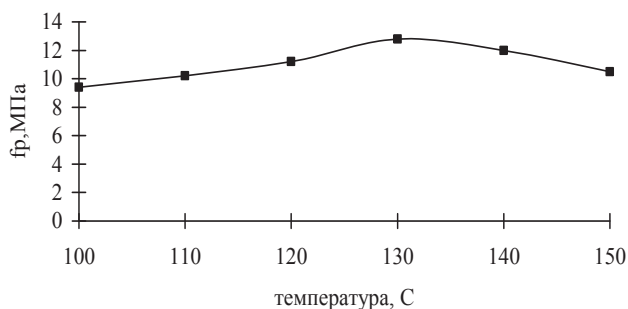


Рис. 2. Умова міцність при розтягуванні f_p гум від температури обробки ПВ в гумозмішувачі

Як видно, оптимальним є коефіцієнт завантаження 0,8, а температура обробки 130°С на відміну від досить високих температур (180-200°С) при виготовленні регенерату в девулканізаторі.

Оброблений при оптимальних умовах ПВ досліджено в серійних гумах.

Як видно з наведених в таблиці 3 даних, властивостей обробки ПВ Пластолом не виходять за межі контрольних, та підтверджують ефективність такої обробки з використанням дешевого ПВ, без збільшення енерговитрат.

На підставі отриманих результатів досліджено вплив ПВ на властивості промислових гум.

Таблиця 3

Фізико-механічні показники для серійних гум на основі карбоцепних каучуків, що досліджували ПВ різної обробки

Показники	Без регенерату	25мас.ч. регенерату з мазутом	25мас.ч. регенерату з Пластолом
Умовне напруження при подовженні 300%, МПа	5,5	4,5	3,5
Умовна міцність при розтягненні, МПа			
- при 25 ⁰ С	12,5	11,6	11,8
- після старіння при 120 ⁰ С*24год .	6,4	3,8	4,2
Відносне подовження, %			
- при 25 ⁰ С	510	450	440
- після старіння при 120 ⁰ С.	460	340	350
Твердість, од.	60	55	54
Пластичність, од	0,30	0,25	0,23
В'язкість за Муні при 100 ⁰ С, од	88	84	82
Стирання, тДж/кг ³	193	183	176

Таблиця 4

Оптимальні фізико-механічні показники для промислових гум, з використанням різних видів регенерату

Показники	Протекторна гумова суміш		Гомілквова гумова суміш	
	Серійна	З дослідним регенератом	Серійна	З дослідним регенератом
Умовне напруження при подовженні 300%, МПа	11,7	11,2	11,8	11,6
Умовна міцність при розтягненні, МПа				
- при 25 ⁰ С	19,9	16,8	12,5	12,8
- після старіння при 120 ⁰ С*24год .	15,2	13,5	10,80	11,0
Відносне подовження, %				
- при 25 ⁰ С	475	455	350	380
- після старіння при 120 ⁰ С.	240	250	250	280
Твердість, од.	67	67	60	60
Пластичність, од				
В'язкість за Муні	60	60	88	88
Стирання, см ³ *квтгод	6,91	7,15	Не більше 6,0	6,0

Аналізуючи ефективність поверхневої обробки подрібнених вулканізаторів по зміні основних фізико-

механічних характеристик гум побачили, що в даному випадку двостадійна модифікація Пластолом та смоляним композитом суттєво підвищує рівень властивостей композицій. Це характерно як при нормальних умовах дослідження, так і після теплового старіння. Треба підкреслити, що досить високий рівень властивостей досягнуто при використанні гумової крихти, яка отримана подрібненням різних за первинними властивостями гум, на відміну від регенерату, отриманого при переробці тільки зношених шин. Це може свідчити про те, що модифікація поверхні призводить до усереднення різних за властивостями гум та підвищення ступеню їх сумісності, як поміж собою, так і в еластомерній матриці, до якої вони додаються.

Крім цього, наявність смоляного композиту на поверхні ПВ призводить до того, що при температурах переробки він сприяє подальшому розвитку процесів деструкції просторової сітки гумової крихти, а при температурах вулканізації – приймає участь у створенні нової вулканізаційної сітки за аналогією з процесами, описаними в[8].

Таким чином, показано, що двостадійна обробка подрібнених вулканізаторів найбільш ефективно відбувається в гумозмішувачі.

3. Висновки

Проведено порівняння ефективності дії ПВ на валковому обладнанні та в гумозмішувачі. Показано, що двостадійна обробка подрібнених вулканізаторів найбільш якісно відбувається в гумозмішувачі.

Встановлено можливість застосування водних розчинів амінів для обробки ПВ в гумозмішувачі. показано доцільність заміни мазуту на нетоксичний композит «Пластол» при регенерації гумової крихти в гумозмішувачі.

Доведено можливість використання ПВ з розміром часток до 2,0мм у складі гум різного призначення.

Література

1. Мікульонок І.О. Основні методи використання гумовмісних відходів/ І.О. Мікульонок // Хімічна промисловість України. – 2001. - №5. - С.53-58.
2. Гуль Е.В., Орловский П.Н., Шохин И. А. Регенерация и другие методы переработки старой резины. – М.: Химия, 1966. - 140с.
3. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978.-528 с.
4. Голуб Л.С. Застосування композитів на основі фенолформальдегідних смол для обробки поверхні подрібненого вулканізату / Л.С.Голуб, Ю.І.Захаров, Т.В.Данилейко, Ю.М.Ващенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - №4. – С. 120-123.
5. Мусина Л.Н. Химическая модификация резиновой крошки продукта бародеструкционной переработки изношенных шин / Л.Н. Мусина, Т.В. Куценко // Экологические проблемы Западного Урала, Пермь: Пермский гос. техн. ун-т, 2001. – С.39-40.

6. Грицак О.А. Влияние способов обработки измельченного вулканизата на свойства эластомерных композиций. / О.А.Грицак, Ю.И.Захаров, Ю.Н.Ващенко // Вопр. химии и химической технологии. – 2008. – №6.-С.46-50.
7. Рябінін Д.Д. Термомеханічний метод регенерації гуми / Д.Д. Рябінін, В.С. Рахманов // Хімічна промисловість. – 1961. – № 3 – С.15-18
8. Керча Ю.Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю.Ю. Керча, З.В.Онищенко, В.С. Кутянина, Л.А. Шелковникова // Киев: Наукова думка, 1986 – 232с.

УДК 543.554.084.873

Проведений короткий огляд сфер застосування алмазу і діамантоподібних покриттів. Описані основні методи синтезу діамантових і діамантоподібних плівок, а також безпосередньо сама установка синтезу плівок. Проведені електрохімічні дослідження різних підкладок з нанесеною плівкою з метою визначення найбільш придатного матеріалу

Ключові слова: діамантоподібна плівка (ДПП), підкладка, електрохімічні дослідження

Проведен краткий обзор областей применения алмаза и алмазоподобных покрытий. Описаны основные методы синтеза алмазных и алмазоподобных пленок, а также непосредственно сама установка нанесения пленок. Проведены электрохимические исследования различных подложек с нанесенной пленкой с целью определения наиболее подходящего материала

Ключевые слова: алмазоподобная пленка (АПП), подложка, электрохимические исследования

The review of application of diamond and diamond-like coverages is conducted. The basic methods of synthesis of diamond and diamond-like films and the experimental set for diamond and diamond-like films plating is also described.

Electrochemical researches of different substrate are conducted with the diamond and diamond-like films with the purpose of determination of the most suitable material.

Key words: diamond-like films (DLF), substrate, electrochemical researches

АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИКЕ

А.М. Семеней
 Научный сотрудник*
 Контактный тел.: 702-13-64
 E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Н.Н. Рожицкий
 Доктор физико-математических наук, профессор*
 Контактный тел.: 702-13-64
 E-mail: rzh@kture.kharkov.ua
 *Лаборатория аналитической оптоэлектроники
 Харьковский национальный университет
 радиоэлектроники
 пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166

1. Введение

В современном мире электрохимические методы исследования получили широкое распространение благодаря своим неоспоримым преимуществам, таким как широкая номенклатура определяемых веществ, достоверность полученных данных, воспроизводимость результатов и экспрессность анализа. Единственной сложностью, ограничивающей области применения и номенклатуру определяемых веществ, является весьма

ограниченное окно рабочих потенциалов электродов и их деградация. Появление возможности получения проводящих алмазных и алмазоподобных пленок уже на начальном этапе исследований показало преимущества использования этих материалов в качестве электродных по сравнению с традиционными электродами. Электроды, модифицированные алмазными или алмазоподобными пленками, показали расширение потенциального окна и высокую их износостойкость. Это открыло ученым новое поле исследований, свя-