

Винахід відноситься до якісного і кількісного складу композиційних матеріалів для суміщення гумової крихти, яку отримують здрібнюванням відходів гуми, з іншими інгредієнтами таких гумових сумішей, що призначені для формування нових гумовотехнічних виробів.

Проблема утилізації зношених гумовотехнічних виробів і одержання з відходів гуми нових виробів промислового і побутового призначення відчувається тим гостріше, чим більш економічно розвинута яка-небудь країна і чим менше її територія.

Так, загальновідомо, що шини пневматичних коліс транспортних засобів є одним із серйозних забруднювачів природного середовища і, одночасно, джерелом цінних вторинних матеріальних ресурсів. Тільки в США щорічно зношуються біля 250 мільйонів шин, а їх загальна кількість на звалищах цієї країни перевищує  $3 \cdot 10^9$ .

До цього варто додати відходи гуми, які одержують з конвеєрних стрічок, шлангів, оболонок надувних будівель, промислових протигазів і т.д.

Звичайно гуму з таких відходів виділяють у вигляді гумової крихти з розмірами частинок переважно  $< 2$  мм. Ця крихта - в залежності від призначення нових гумовотехнічних виробів - може служити або їх основою, або істотною добавкою в гумові суміші для їх виготовлення.

Фахівцям зрозуміло, що поверхня частинок такої крихти перед введенням у гумові суміші повинна бути активована.

У найпростішому випадку засобом активації може служити часткова термомеханічна деструкція старої гуми в сполученні з мінімальною хімічною обробкою крихти для її наступного суміщення з іншими інгредієнтами гумових сумішей.

Наприклад, із RU Patent Application 97104195, що була подана 19.03.97, відомий спосіб одержання гумової суміші, що включає:

одержання гумової крихти здрібнюванням знятої зі зношених шин вулканізованої гуми на шерохувальному верстаті або дробильних вальцях,

виділення дрібної гумової крихти з розмірами частинок до 0,45 мм із загальної маси здрібненої гуми на ситах,

завантаження свіжого каучуку і гумової крихти в співвідношенні 100/50 у змішувач разом з технічним вуглецем, активаторами, антиоксидантами, пластифікаторами, прискорювачами вулканізації і сіркою,

змішання зазначених інгредієнтів протягом 120-180 с при  $150-165^{\circ}\text{C}$  під тиском до одержання «свіжої» гумової суміші.

У цьому винаході основний акцент поставлений на умови механохімічної обробки гумової крихти, а склад пластифікаторів і активаторів вважається саме собою зрозумілим для фахівців і не розкритий. Однак неважко помітити, що та механохімічна активація поверхні, яка досягнута в момент одержання крихти, цілком втрачається через «гасіння» активних центрів киснем повітря вже при розсіві. Тому модифікована гумова крихта, що отримана описаним способом, може служити лише пасивним наповнювачем свіжого каучуку.

Для перетворення гумової крихти в активний інгредієнт гумових сумішей можна застосувати спосіб одержання регенерату, відомий із RU Patent Application 97102229/4. Цей спосіб включає:

одержання гумової крихти деструкуючим здрібнюванням шин під надвисоким тиском, під яким гума стає текучою,

змішування каніфолі, бітуму й активаторів з гумовою крихтою в змішувачі для сипучих інгредієнтів при температурі  $25 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ,

девулканізацію гуми механодеструкцією спочатку в кулачковому екструдері при температурі  $70-100^{\circ}\text{C}$ , а потім на регенераторно-змішувальних або змішувально-листовальних вальцях при температурі  $30-60^{\circ}\text{C}$ .

У цьому способі гумова крихта служить лише сировиною для одержання гумового регенерату, який дотепер служив і продовжує служити зв'язуючим для одержання механічно неміцних гідроізоляційних (зокрема, покрівельних) матеріалів і відносно незначною (звичайно менше 30%) добавкою в такі свіжі гумові суміші, які застосовують, наприклад, для виготовлення армованих конвеєрних стрічок.

Якщо ж врахувати, що сумарна пропозиція гумової крихти на світовому ринку усе помітніше випереджає попит, то стане зрозумілою потреба в таких засобах активації поверхні частинок гуми для їх суміщення з іншими інгредієнтами гумових сумішей, що дозволять звести до мінімуму витрату свіжого каучуку.

На фоні великої кількості винаходів, які націлені на досягнення бажаного мінімуму, може показатися, що проблема ефективної активації поверхні гумової крихти легко розв'язна. Так, у RU Patent 2061710 C1 запропоновано застосовувати:

як пластифікатор гумової крихти - суміш мазуту з розчинником, що обраний із групи, яка включає гас, о-ксилол і уайт-спірит, і

як активатор - тетрахлорид олова і/або його кристалогідрат з добавкою від 2,4 до 4,2% оксиду кальцію від маси оброблюваної крихти (при загальній витраті активатора 4-7% від маси крихти).

При переробці гумової крихти з цими добавками свіжий каучук не потрібний.

Однак мазут, що включений до складу пластифікатора, залишається в складі виробів і, як зрозуміло фахівцям, не сприяє ні підвищенню їх міцності, ні зручності поводження з ними. Тому зазначені засоби суміщення гумової крихти з іншими інгредієнтами гумових сумішей придатні лише при виготовленні невідповідальних гумовотехнічних виробів типу гідроізоляційних матеріалів.

Один із шляхів подолання зазначених недоліків заснований на використанні новолачних фенолформальдегідних смол, що модифіковані  $\epsilon$ -капролактамом і/або олігомернолактаммним концентратом, як засобів суміщення гумової крихти з іншими інгредієнтами композиційних матеріалів для виготовлення пружних виробів. При цьому для стверджування сумішей використовують або комплекс гексахлорпарахлорсиліла з гексаметилентетраміном при мольному співвідношенні 1:2 (RU Patent 2118969 C1), або гексаметилентетрамін і силікатний наповнювач, модифікований 10-30% мас. гексахлорпарахлорсиліла (RU Patent Application 94022311/04A1).

Однак в обох випадках гумова крихта служить лише наповнювачем еластичних матеріалів для таких пружних армованих виробів, як клинові паси. Тому проблема масової утилізації гумової крихти залишається відкритою.

Навряд чи можна розраховувати на її ефективне рішення і шляхом поверхневого модифікування крихти, що отримана дробленням гуми на основі довільного карболанцюгового каучуку, її обробкою у середовищі органічного розчинника протягом 5-7 годин 2-меркаптобензотіазолом, сіркою і:

або екзотичною рідкокристалічною легуючою присадкою, що отримана з переробленої біомаси (RU Patent 2129128 C1),

або ультрадисперсним порошком оксиду міді (RU Patent 2129129 C1),

або ультрадисперсним порошком твердого мастильного матеріалу, що обраний із групи, яка складається з диселеніда вольфраму, диселеніда молібдену, дисульфіда вольфраму і дисульфіда молібдену (RU Patent 2129130 C1) - з подальшим сушінням крихти до видалення розчинника і її термообробкою при температурі вулканізації протягом 40-60хв.

Тому придатні «активатори-сумішувачі» звичайно вибирають:

або з хімічних засобів девулканізації гум шляхом руйнації сірчаних містків між макромолекулами вулканізованого каучуку,

або зі свіжих (не вулканізованих) каучуків і інших матеріалів, що можуть приєднуватися до поверхні частинок гумової крихти з розкриттям залишкових подвійних зв'язків у вулканізованій гумі.

Прикладом хімічних засобів девулканізації може служити композиція, яка відома з EP 0 690 091 A1. Вона включає щонайменше одну з таких сполук:

а) тіокарбамати цинку типу диметилдитіо-, диетилдитіо-, дипропілдитіо-, дибутилдитіо- і дибензилдитіокарбамата;

б) 2-меркаптобензотіазол або такі його похідні, як цинкова сіль або бензотіазилдисульфід;

в) сульфенаміди типу N-циклогексил-2-бензотіазолсульфенаміда і N-трет-бутил-2-бензотіазолсульфенаміда;

г) прискорювачі вулканізації гум на основі сполук, що містять азот, типу гуанідина, N'N'-дифенілгуанідина, диортотолілгуанідина і 4',4'-дитіоморфоліна.

Можливо і використання тільки однієї з зазначених сполук разом з добавкою сірки, а саме 2-меркаптобензотіазола (RU Patent 2129130 C1).

Однак поверхнева девулканізація гумової крихти руйнацією сірчаних містків не забезпечує її міцне об'єднання в «монолітні» вироби при переробці. Відповідно, активована зазначеними засобами гумова крихта придатна переважно у виробництві маловідповідальних виробів типу електроізоляційних килимів, амортизаційних прокладок в упаковках і т.п.

Тому усе більше застосування в практиці утилізації гумової крихти знаходять «свіжі» каучуки і їх аналоги.

Наприклад, у RU Patent 2061711 C1 для виготовлення нових гумовотехнічних виробів запропоновано використовувати тільки гумову крихту з добавкою 10-20% по масі синтетичного олігопіпериленового каучуку.

Однак навіть при максимальній (біля 20%) витраті цей каучук, узятий самий по собі, служить переважно зв'язуючим, а не агентом, що активує. Тому з крихти вдається одержувати лише маловідповідальні гумовотехнічні вироби.

З числа більш ефективних засобів активації поверхні частинок вулканізованої гуми до запропонованого найбільше близький композиційний матеріал для суміщення гумової крихти з інгредієнтами гумових сумішей згідно з US Patent 4,481,335 Він є зв'язуючим, що містить:

щонайменше один каучукоподібний придатний для вулканізації інгредієнт, яким у відомому зв'язуючому служить високомолекулярний синтетичний каучук, наприклад сополімер 1,4-бутадієну і стиролу, або сополімер 1,4-бутадієну і акрилонітрилу, або 1,2-полибутадієн, і

щонайменше одну також придатну для вулканізації низькомолекулярну добавку, якою у відомому зв'язуючому служить рідкий мономер з подвійним зв'язком. Цей мономер обраний з групи, яка складається з стиролу і акрилонітрилу.

При інтенсивному змішуванні такого матеріалу з сіркою і гумовою крихтою в підходящому змішувачі при температурі переважно 60-93°C вдається одержувати дуже гомогенні пластичні суміші, у яких вулканізовані частинки крихти покриті в'язким полімерним зв'язуючим і агентом, що вулканізує. Ці суміші стійкі при збереженні при кімнатній температурі, добре вулканізуються при нагріванні в інтервалі температур переважно 134-177°C і під тиском до 34,5Мпа і дозволяють одержувати досить міцні (з границею міцності при розриві до 7Мпа) і еластичні (з подовженням при розриві до 140%) гумовотехнічні вироби.

На жаль, стирол і акрилонітрil дуже токсичні і летючі навіть при кімнатній температурі. Тому їх застосування для активації гумової крихти вимагає особливих заходів по охороні праці і запобіганню викидів в атмосферу. Зокрема, зв'язуюче, тобто один із зазначених сополімерів і один із зазначених мономерів, попередньо ретельно перемішують з приблизно рівною кількістю сірки або суміші сірки з такими агентами вулканізації, як N-трет-бутил-2-бензотіазолсульфенамід, або тетраметилтіурамдисульфід. Далі цю масу що беруть звичайно в кількості від 6 до 8%, перемішують з гумовою крихтою.

Але й у цьому разі деяка кількість мономера може залишатися хімічно не зв'язаною. Тому збереження і переробка активованої гумової крихти також вимагають обережності.

Крім того, при витраті зв'язуючого менше 6% від маси вихідної гумової крихти міцність і еластичність одержуваних з неї виробів помітно знижуються.

І, нарешті, активовану відомим зв'язуючим крихту доцільно вводити як наповнювач у свіжі гумові суміші для виробів типу нових автомобільних шин у кількості не більш 30% від їх загальної маси.

У основу винаходу покладена задача удосконаленням якісного складу і співвідношення інгредієнтів створити такий композиційний матеріал для суміщення гумової крихти з іншими можливими інгредієнтами гумових сумішей, що:

по-перше, забезпечував би безпечне в санітарно-гігієнічному й екологічному аспектах хімічне активування поверхні гумової крихти і,

по-друге, дозволяв виготовляти високоміцні гумовотехнічні вироби, у яких кількість активованої крихти істотно перевищувала б 30% по масі.

Поставлена задача вирішена тим, що в композиційному матеріалі для суміщення гумової крихти з

інгредієнтами гумових сумішей, який містить щонайменше один придатний для вулканізації каучукоподібний інгредієнт і щонайменше одну придатну для вулканізації низькомолекулярну добавку, згідно з винаходом:

а) каучукоподібним інгредієнтом служить щонайменше одній рідкий при кімнатній температурі олігосополімер, що обраний з групи, яка складається з олігосополімера бутадієну й акрилонітрилу і епоксидованого олігосополімера бутадієну і піперилєну;

б) низькомолекулярною добавкою служить щонайменше один складний ефір, що обраний з групи, яка складається з три(оксиетилєн)- $\epsilon,\omega$ -диметакрилата, триметакрилата триєтаноламіна,  $\epsilon,\omega$ -диметакрилат-(бісєтилєнглїколь)фталата,  $\alpha,\omega$ -диметакрилат-(бісдиєтилєнглїколь)фталата, олігоуретанакрилата, що отриманий взаємодїєю бісхлоровуглецевих ефірів гліколей і 2-фєніламіноєтилметакрилата, і олігоуретанакрилата, що отриманий взаємодїєю бісхлоровуглецевих ефірів бісфєнолів і 2-фєніламіноєтилметакрилата; і

в) зазначєні інгредієнти узятї в співвідношенні (% по масї):

олїгосополїмер	1-60
складний ефір	40-99

Навіть з цього короткого опису видно, що:

по-перше, усі вище зазначєні інгредієнти не летючі і практично нетоксичні і тому придатні для цілком безпечного в санїтарно-гігїєнічному й екологічному аспектах хїмічного активування поверхні гумової крихти і,

по-друге, в залежності від кількості залишкових подвійних зв'язків у вулканізованій гумі, з якої була виготовлена крихта, можливий дуже точний вибір таких конкретних співвідношень олігосополїмерів і складних ефірів, що дозволить одержувати високоміцні гумовотєхнічні вироби з вмістом активованої крихти істотно більш 30% (а переважно - більш 60%) по масї.

Дїйсно, при переробці крихти, що отримана здрїбнюванням, наприклад такої вискоєластичної вихідної гуми, як гума протигазових масок, частка олігосополїмера в композиційному матеріалї може бути близька до зазначеного мінімуму, а частка щонайменше одного з складних ефірів доведена до максимуму.

Відповідно, при переробці крихти, що отримана здрїбнюванням, наприклад такої пружної і слабко розтяжної вихідної гуми, як гума конвеєрних стрїчок, шлангів або кабельних оболонок, частка олігосополїмера буде близька до зазначеного максимуму, а частка щонайменше одного зі складних ефірів доведена до мінімуму.

Перша додаткова відмінність полягає в тому, що зазначєні інгредієнти узятї в співвідношенні (% по масї):

олїгосополїмер	15-50
складний ефір	50-85

Зазначєне більш вузьке співвідношення бажано при поверхневому активуванні гумової крихти, що отримана здрїбнюванням гуми, добутої переважно з протєкторів зношених шин пневматичних колїс транспортних засобів.

Друга додаткова відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить олігосополїмер бутадієну й акрилонїтрила, а низькомолекулярною добавкою - такий складний ефір, як три(оксиетилєн)- $\alpha,\omega$ -диметакрилат.

Цї інгредієнти найдоступніші на ринках рїзних країн і практично придатні при поверхневому активуванні крихти, отриманої навіть з таких досить інертних гум, основою яких послужили хлоропрєновї каучуки.

Третя додаткова відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить епоксидований олігосополїмер бутадієну і піперилєну, а низькомолекулярною добавкою - такий складний ефір, як три(оксиетилєн)- $\epsilon,\omega$ -диметакрилат.

Ця композиція дозволяє ефективно вводити в сумїші на основї поверхово активованої крихти добавки модифїкуючих реагентів, що здатні взаємодїяти з епоксигрупами, наприклад: добавку вже зазначеного триметакрилата триєтаноламіна у вигляді неочищеного "тєхнічного" продукту, у якому завжди присутні істотні домішки моно- і диметакрилових ефірів триєтаноламіну, і/або добавку додаткових отверджувачів типу загальнодоступних рїдких нелетючих оліго- або поліамїнів.

При цьому вдається знизити витрату агентів, що вулканїзують, з зберїганням механїчних властивостей вулканїзатів на основї поверхнево активованої гумової крихти.

Четверта, додаткова до третьої відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить приблизно еквімолярна сумїш олігосополїмера бутадієну й акрилонїтрилу і епоксидованого олігосополїмера бутадієну і піперилєну, а низькомолекулярною добавкою - такий складний ефір, як три(оксиетилєн)- $\alpha,\omega$ -диметакрилат. Тим самим удається об'єднати переваги, які забезпечують друга і третя додатковї відмінності.

П'ята додаткова відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить приблизно еквімолярна сумїш олігосополїмера бутадієну й акрилонїтрилу і епоксидованого олігосополїмера бутадієну і піперилєну, а низькомолекулярною добавкою - приблизно еквімолярна сумїш таких складних ефірів, як три(оксиетилєн)- $\epsilon,\omega$ -диметакрилат і триметакрилат триєтаноламіну. Такий композиційний матеріал дозволяє ще більш скоротити витрату агентів, що вулканїзують.

Шоста додаткова відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить олігосополїмер бутадієну й акрилонїтрилу, а низькомолекулярною добавкою - такий складний ефір, як триметакрилат триєтаноламіну.

Сьома додаткова відмінність полягає в тому, що каучукоподібним інгредієнтом служить епоксидований олігосополїмер бутадієну і піперилєну, а низькомолекулярною добавкою - такий складний ефір, як триметакрилат триєтаноламіну.

Композиційні матеріали згідно з цими двома відмінностями, практично ефективні в зв'язку з доступністю використовуваних інгредієнтів.

Найкращї варїанти здїйснення винаходу

Далї суть винаходу пояснюється:

перелїком інгредієнтів композиційного матеріалу згідно з винаходом і рекомендаціями щодо їх вибору для конкретних випадків поверхневої активації гумової крихти, отриманої з рїзних джерел;

описом способу виготовлення і конкретних прикладів складів цього матеріалу, що були використані для переробки гумової крихти;

описом способу суміщення гумової крихти з іншими інгредієнтами гумових сумішей і рекомендаціями щодо виготовлення і переробки таких сумішей і

результатами випробувань стандартних зразків, які були виготовлені лише з поверхнево активованої гумової крихти.

Повний перелік інгредієнтів композиційного матеріалу згідно з винаходом і їх кількісних співвідношень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

#### ІНГРЕДІЄНТИ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ЗГІДНО З ВИНАХОДОМ

Тип інгредієнта і його кількість у суміші, % мас.	Позначення інгредієнта	Повне найменування інгредієнта
КАУЧУКОПОДІБНИЙ ІНГРЕДІЄНТ 1-60% мас, переважно 15-50% мас.	СКН-26-1А або СКН-18-1А	олігосополімер бутадієну і акрилонітрилу (з різним вмістом акрилонітрильних груп)
	СКДП-НЕ	епоксидований олігосополімер бутадієну і піперилєну
НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНА ДОБАВКА 40-99% мас, переважно 50-85% мас.	ТГМ-3	три(оксиетилєн)- $\alpha,\omega$ -диметакрилат
	МГФ-1	$\alpha,\omega$ -диметакрилат-(бісєтиленгліколь)фталат
	МДФ-1	$\alpha,\omega$ -диметакрилат-(бісдиєтиленгліколь)фталат
	ТМТЕА	триметакрилат триєтаноламіну
	ОУМ-2Ф	олігоуретанакрилат, який одержано взаємодією біс-хлоровуглецевих ефірів гліколей та 2-фєніламіно-єтилметакрилату
	ОУМ-4Ф	олігоуретанакрилат, який одержано взаємодією біс-хлоровуглецевих ефірів бісфєнолів і 2-фєніл-аміноєтилметакрилату

Конкретні приклади складів цього матеріалу, що були використані для виготовлення стандартних зразків, і результати випробувань цих зразків для визначення границі міцності при розриві ( $\sigma_{\text{вр}}$ , МПа), відносного подовження при розриві ( $\epsilon$ , %) і стійкості до багаторазного вигину (N, кілоцикли) наведені в прикладеній до цього опису таблиці 2.

Всі зазначені в таблиці 1 інгредієнти порізно доступні на ринку, а за необхідністю можуть бути синтезовані добре відомими фахівцям способами.

Так, придатні для реалізації винаходу олігосополімери, які містять приблизно 26% (СКН-26-1А) або приблизно 18% (СКН-18-1А) акрилонітрильних груп, традиційно одержують ємульсійною полімеризацією бутадієну й акрилонітрилу протягом кількох годин при температурі не вище 30°C і рН на рівні 7-8. Аналогічно одержують й епоксидований олігосополімер бутадієну і піперилєну.

Три(оксиєтилен)- $\alpha,\omega$ -диметакрилат ТГМ-3, або, що є те ж саме - диметакрилат (окси)єтиленгліколя, триметакрилат триєтаноламіна ТМТЕА,  $\alpha,\omega$ -диметакрилат-(бісєтиленгліколь)фталата МГФ-1,  $\alpha,\omega$ -диметакрилат-(бісдиєтиленгліколь)фталата МДФ-1 та олігоуретанакрилати ОУМ-2Ф або ОУМ-4Ф виробляє Дзержинський завод хімічних реактивів (Росія).

Олігосополімери бутадієну й акрилонітрилу взаємозамінні і можуть бути застосовані для поверхневої активації гумової крихти практично незалежно від її джерела. Епоксидований олігосополімер бутадієну і піперилєну бажано, як вже було зазначено, застосовувати в комбінації з амінами. І, нарешті, приблизно еквімолярні суміші зазначених каучукоподібних олігосополімерів бажані при переробці крихти, отриманої з гум на основі сумішей різних карболатцюгових каучуків.

Три(оксиєтилен)- $\alpha,\omega$ -диметакрилат марки ТГМ-3 може бути використаний у композиційних матеріалах для поверхневого активування гумової крихти довільного походження, тоді як інші зазначені складні ефіри доцільно застосовувати з тією ж метою в комбінації з ТГМ-3 (до приблизно еквімолярної кількості).

Спосіб приготування композиційного матеріалу згідно з винаходом в загальному випадку може включати:

дозування обраних рідких інгредієнтів і

їх попереднє змішування до гомогенізації для наступного використання отриманої суміші в процесах поверхневого активування гумової крихти.

Однак не виключено (і навіть бажано) безпосереднє введення попередньо відмірених доз або безупинне дозоване введення всіх обраних рідких інгредієнтів разом з гумовою крихтою, що активується, в придатний змішувач.

У реальні композиційні матеріали згідно з винаходом і, відповідно, в активовану ними крихту можуть бути введені в достатніх кількостях (звичайно в сумі не більш 5% понад загальну масу матеріалу згідно з винаходом) такі протистарительні добавки, як світло- і/або термо- і/або теплостабілізатори, антиоксиданти тощо. Ці добавки - з урахуванням умов виготовлення і використання гумовотехнічних виробів з активованої гумової крихти - можуть бути без утруднєнь обрані фахівцями з числа доступних на ринку.

Для експериментів по поверхневому активуванню в більшості випадків (приклади 1-13, таблиця 2) використовували гумову крихту, що була отримана:

відмиванням від механічних домішок типу піску і/або глини й інших мінеральних частинок і сушінням зношених автомобільних шин,

механічним здрібнюванням таких шин,

відділенням від маси здрібненої гуми металевого і текстильного корда і класифікацією очищеної крихти

по розмірах.

Зокрема, для виготовлення зразків для випробувань використовували гумову крихту, що мала частинки розміром <1,5мм і містила <0,1% домішки металевго корда, <3% домішки текстильного корда і <1% домішки мінеральних частинок.

Фахівцям зрозуміло, що чим чистіше крихта, тим більший максимальний розмір можуть мати її частинки. Варто зауважити, що при зазначених нормативах концентрацій домішок можна застосовувати гумову крихту з максимальними розмірами до 4,0мм при зберіганні механічних властивостей вулканізаторів приблизно на тому самому рівні.

У прикладі 14 (таблиця 2) використовували вільну від механічних домішок крихту, отриману на шороховальному верстаті з еластичної гуми, яка була виготовлена на основі хлоропренового каучуку. Розмір частинок цієї крихти також був <1,5мм.

Як агент, що вулканізує, в експериментах використовували тільки сірку, хоча фахівцям зрозуміло, що разом з сіркою (а в деяких випадках - замість сірки) могли бути застосовані такі загальновідомі агенти, що вулканізують, як:

тіурами (тетраметилтіурамдисульфід, тетраетилтіурамдисульфід, дипентаметилентіурамдисульфід і ін.),

тіокарбамати (диметилтіо- або диетилдитіокарбамат селену або телуру й інші),

алкілфенолсульфідні або алкілфенолдисульфідні смоли - тощо.

Зокрема, для забезпечення порівнянності результатів випробувань сірка в розрахунку на 100г зазначеної крихти в більшості прикладів була взята в кількості 2,0г. Однак зрозуміло, що - у залежності від необхідної еластичності (або жорсткості) вулканізату або від присутності інших агентів, що вулканізують, зокрема, поліетиленполіаміна (ПЕПА), як у прикладі 13 із таблиці 2 - витрата сірки може бути більше або менше.

Як видно з таблиці 2, для виготовлення зразків застосовували тільки крихту, що була поверхово активована відповідними композиційними матеріалами згідно з винаходом без яких би то ні було домішок свіжих каучуків або інших відомих зв'язуючих. Як агент, що вулканізує, у прикладах 1-12 і 14 використовували тільки сірку, а в прикладі 13 - сірку з добавкою поліетиленполіаміну.

Гумову крихту обробляли композиційними матеріалами й агентами, що вулканізують, відповідно до таблиці 2 при кімнатній температурі у вихровому горизонтальному змішувачі безупинної дії моделі АМС-1000, що виготовлений Науково-виробничою фірмою ТОВ "ЕН-ТАР" (місто Іваново Російської Федерації) згідно з RU Patent 2024398. Він має:

корпус з вікнами для впуску інгредієнтів, що змішуються, і випуску суміші,

камеру змішування, що розташована усередині корпусу,

патрубки для безупинної подачі інгредієнтів, що змішуються, у камеру змішування, які розташовані з однієї торцевої сторони корпусу,

тангенціальний патрубок для безупинного випуску суміші, що розташований з іншої торцевої сторони корпусу,

ротор, що розташований усередині камери змішування і має:

- вал, підключений до приводу обертання,

- щонайменше дві перегородки у вигляді дисків, що закріплені на валі з радіальним зазором щодо корпусу, розділяють камеру змішування на секції і мають перепускні вікна,

- основні змішувальні радіальні лопатки, що за допомогою маточин і подовжніх рейок закріплені на валі в проміжках між зазначеними перегородками і оснащені додатковими змішувальними радіальними лопатками, і

- вигрібні радіальні лопатки, що закріплені на валі в зоні випускного вікна.

Всі інгредієнти, тобто гумову крихту й обрані відповідно до конкретного приклада олігосополімер і складний ефір, подавали в камеру змішування зазначеного змішувача безупинно й одночасно. Тривалість інтенсивного перемішування зазначених інгредієнтів не перевищувала 15с.

Гумова крихта, поверхня якої активована таким шляхом, може зберігатися при кімнатній температурі щонайменше протягом 6 місяців, тобто досить довго для того, щоб її можна було транспортувати на інші підприємства для переробки в бажані гумовотехнічні вироби.

З кожної суміші відповідно до таблиці 2 вулканізацією протягом 15 хвилин під тиском 5Мпа і температурі 155-165°C були виготовлені стандартні зразки в кількості 3х5 штук для визначення механічних властивостей вулканізаторів, а саме:

зразки у вигляді лопаток згідно з ГОСТ 279-75 (ISO 37) - для визначення границі міцності при розриві і для визначення відносного подовження при розриві та

зразки у вигляді пластин згідно з ГОСТ 422-75 довжиною 60мм, шириною 10мм і товщиною 3мм для визначення стійкості до багатократного вигину.

Границю міцності і подовження зразків при розриві визначали на стандартній розривній машині зі швидкістю навантаження 500±50мм/хв., причому відносне подовження обчислювали як відношення довжини кожного зразка в момент розриву до його вихідної довжини, помножене на 100%.

Середні арифметичні значення цих показників, обчислені для кожної партії зразків, наведені в нижній частині таблиці 2.

Промислова придатність

Запропонований композиційний матеріал дозволяє розширити споживання поверхово активованої гумової крихти у виробництві великотонажних гумовотехнічних виробів з дотриманням самих жорстких сучасних вимог до екологічної безпеки і забезпечити підвищення частки крихти в масі таких виробів понад 50%.

Дійсно, навіть при виготовленні виробів тільки з поверхово активованої гумової крихти, що отримана з протекторів зношених шин, вдасться забезпечити границю міцності при розриві не нижче 60МПа, відносне подовження при розриві не нижче 190% і стійкість до багатократного вигину не нижче 44 кілоциклів (а звичайно - більш 150 кілоциклів).

Мало того, запропонований композиційний матеріал дозволяє активувати поверхню таких інертних гум,

що отримані з застосуванням хлоропренового каучуку.

Таблиця 2

ПРИКЛАДИ СКЛАДІВ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО З ВИНАХОДОМ І РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ЗРАЗКІВ, ЯКІ ВИГОТОВЛЕНІ З ПОВЕРХНЕВО АКТИВОВАНОЇ ГУМОВОЇ КРИХТИ

Інгредієнти	Номера прикладів і кількість кожного вибраного інгредієнта, г/100г крихти													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	1,8	2,0
СКН-26-1А	0,3	-	0,3	-	0,3	0,3	-	0,3	0,3	2,0	0,3	0,4	-	0,6
СКН-18-1А	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
СКДП-НЕ	-	1,0	-	0,3	-	-	-	-	-	-	0,3	-	0,4	-
ТГМ-3	1,7	1,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	1,4	0,8	1,6	1,4
ТМТЕА	-	-	1,7	1,7	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-
МГФ-1	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-
МДФ-1	-	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-
ОУМ-2Ф	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ОУМ-4Ф	-	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-
ПЕПА	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-
Показники і одиниці вимірювання	Величини показників, що визначені на стандартних зразках													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\sigma_{br}$ , МПа	70	80	65	70	75	75	70	60	65	70	71	69	69	30
$\varepsilon$ , %	220	220	200	200	200	200	210	190	200	200	210	200	190	100
N, кілоцикли	250	220	150	150	130	140	200	120	150	44	130	150	95	0,2