МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 67.08:(543.51+543.544)

СПЕЦИФИКА ПОВЕРХНОСТИ КРОШКИ РЕГЕНЕРАТА ПОКРЫШЕК, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЗРЫВОЦИРКУЛЯЦИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ

© 2019 г. В. М. Мисин^{1,} *, А. К. Буряк², В. И. Золотаревский², А. В. Кривандин¹, Т. А. Мишарина¹, С. С. Никулин³, А. Е. Тарасов⁴

¹ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия ²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия ³Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия ⁴ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия *e-mail: misin@sky.chph.ras.ru Поступила в редакцию 20.11.2017 г.

После доработки 18.05.2019 г. Принята к публикации 22.05.2019 г.

Методами ACM, рентгеновской дифракции, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ГПХ проведен комплексный анализ резиновой крошки, полученной взрывоциркуляционным способом. Результаты рентгенодифракционного исследования в области малых и больших углов рассеяния свидетельствует об аморфной структуре образцов без надмолекулярной упорядоченности в масштабе расстояний ~1–40 нм. Методом ACM на поверхности крошки обнаружены глобулярные образования размером 5–20 нм, объединяющиеся в кластеры различной формы и различных размеров в диапазоне 100–1000 нм. Отдельные наноглобулы, небольшие и большие кластеры этих наноглобул беспорядочно покрывают поверхность рассмотренных образцов. Установлено, что наноглобулы частично состоят из низкомолекулярных предельных и непредельных углеводородов относящихся к линейным, циклическим и ароматическим соединениям. Бо́льшую часть наноглобул составляют олигомерные продукты, имеющие 3–5 звеньев, а также более высокомолекулярные соединения. Все указанные соединения обеспечивают бо́льшую адгезию регенерата к различным матрицам по сравнению с регенератом, полученным другими способами. В состав наноразмерных глобул входят вторичные продукты реакций низкомолекулярных углеводородов, возникающих из резиновых покрышек при их взрывоциркуляционном измельчении.

Ключевые слова: взрывное циркуляционное разрушение, резина, наноглобулы, ACM, рентгеновская дифракция, малоугловое рентгеновское рассеяние, газовая хроматография, масс-спектрометрия, ГПХ **DOI:** 10.1134/S0044185619060238

введение

Общемировые запасы изношенных шин оценивают в 25–39 млн т при ежегодном приросте не менее 7 млн т. На европейские страны приходится ~2 млн т (3 млрд шт.). Уровень переработки изношенных шин в Европе составляет 76%, в США – 87%, в Японии – 89%, в России ~20%. В Москве перерабатывается ~10% шин при скорости накопления примерно 70–90 тыс. т изношенных шин в год [1, 2].

Поэтому утилизация изношенных шин является крайне важной проблемой, что привело к разработке множества технологий утилизации автомобильных покрышек. К сожалению, эти технологи обладают различными недостатками, в том числе низкой рентабельностью [1].

В [3, 4] предложена утилизация изношенных малогабаритных автомобильных покрышек с применением взрывоциркуляционной технологии, реализованной в промышленном масштабе. Технология выгодно отличается от известных технологий низкой энергоемкостью и высокой производительностью процесса. Но интересно главное: полученный регенерат обладал бо́льшей адгезией к различным матрицам, по сравнению с регенератом, полученным другими способами [3, 4]. Это свидетельствовало о специфичности поверхности крошки, полученной взрывоциркуляционным способом. Поэтому подробное исследование строения и свойств полученных продуктов реакции должно в дальнейшем способствовать как обоснованной оптимизации разрабатываемого технологического процесса деструкции крупногабаритных покрышек карьерных грузовиков, так и поиску новых областей применения резиновой крошки.

В данной работе проведено комплексное исследование поверхности резиновой крошки различными методами с целью выяснения особенностей поверхности резиновой крошки регенерата, полученного взрывоциркуляционным способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы резиновой крошки получены на взрывоциркуляционной установке ЗАО "Завод переработки покрышек № 1" из типовых грузовых автопокрышек. Фракции крошки КР 0–1, КР 1–3, КР 3–5, КР 5–10 имели средние размеры соответственно 0–1, 1–3, 3–5 и 5–10 мм. Для сравнения исследована резиновая крошка РД–0.8 размером 0.63 мм, полученная измельчением грузовых покрышек при помощи механической валковой технологии (ОАО "Чеховский регенератный завод", г. Чехов).

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли на рентгеновском дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором [5] в интервале 0.16 нм⁻¹ < S < 11 нм⁻¹ (S = $= (4\pi \sin\theta)/\lambda$, 2 θ – угол рассеяния, λ = 0.1542 нм – длина волны рентгеновского излучения Си K_{α}), вычитали интенсивность фонового рассеяния, нормировали на массу образца и вводили коллимационную поправку на высоту рентгеновского пучка и окна детектора. Рентгеновское дифракционное исследование в области больших углов рассеяния проводили на рентгеновском дифрактометре HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) по рентгено-оптической схеме Брэгга–Брентано (излучение Си K_{α}).

Микроскопический анализ поверхности фрагментированных образцов резиновой крошки регенерата проведен на зондовом микроскопе фирмы "Veeco" (в настоящее время "Bruker Corporation") модель MultiMode с контроллером Nanoscope IV. Использовали зонды фирмы NT-MDT (Зеленоград) типа NSG-10. Коэффициент жесткости 5.5— 22.5 H/м, резонансная частота 190—325 кГц, радиус закругления 10 нм. Исследования проводили в режиме атомно-силовой микроскопии в полуконтактной моде.

Газовую фазу над поверхностью резиновой крошки регенерата анализировали на хроматографе "Кристалл 2000 М" (Россия) с пламенноионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой DB-1 (50 м × 0.32 мм, слой фазы 0.25 мкм, фирма Supelco, США). Условия анализа: 50°С в течение 5 мин с дальнейшим подъемом температуры до 250°С со скоростью 8°С/мин. Температура инжектора и детектора 250°С. Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе JMS-D300 с компьютером JMA-2000. Термодесорбционные исследования проводили с помощью прямого ввода в интервале температур 30–400°С, скорость нагрева образца изменяли от 2 до 50°С в мин. Скорость записи спектров в диапазоне массовых чисел 10–300 m/zлибо 40–450 m/z изменяли от 2 до 10 с.

ГПХ-анализ образцов осуществляли на хроматографе "Waters GPCV 2000", снабженном двумя стирогелевыми колонками марки PLgel 5 µm MIXED-C, длина колонок – 300 мм, диаметр – 7.6 мм. Объем петли ввода – 20 мкл. Детектор – рефрактометр. Элюент – ТГФ, скорость элюирования 1.0 мл/мин, температура колонок 35°С. Для анализа готовили раствор полимера с концентрацией 10–15 г/л. Расчет молекулярных масс произведен по полистирольной калибровке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция в области малых и больших углов рассеяния

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для материала шин, измельченных на взрывоциркуляционной установке и измельченных механическим способом, практически идентичны, лифракционные максимумы на этих кривых не наблюдаются (рис. 1; кривые 1, 2; проведено вычитание интенсивности фонового рассеяния и интенсивность нормирована на массу образца, логарифмический масштаб по осям координат, интенсивность кривой 2 для удобства сравнения уменьшена в 2 раза). Это свидетельствует об одинаковой надмолекулярной структуре изученных материалов без выраженной упорядоченности в масштабе расстояний ~1-40 нм. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для этих материалов очень высокая, что говорит о высокой степени неоднородности их электронной плотности в масштабе наноразмерных расстояний. Начальные участки кривых малоуглового рассеяния (рис. 1) после введения коллимационной поправки аппроксимируются степенной функцией I(S) = $= kS^{-\alpha}$ со значением $a \approx 3.9$ (рис. 2). Такой спад интенсивности можно объяснить наличием в материале шин структурных элементов с поверхностью, имеющей фрактальную размерность $D_{\rm f} = 6 - a \approx 2.1$ [6].

Дифрактограммы в области больших углов рассеяния для материала шин, измельченных на взрывоциркуляционной установке и измельченных механическим способом (рис. 3; кривые 1, 2), имеют широкий дифракционный максимум с центром при $2\theta \approx 20^{\circ}$ ($S \approx 14 \text{ нм}^{-1}$), характерный для полимерных аморфных структур. Кроме того, на этих дифракционных линий (например, при 2θ



Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния материалом шин, измельченных на взрывоциркуляционной установке (*1*) и механическим способом (*2*, интенсивность уменьшена в 2 раза).

около 26.7°, 31.9°, 34.6° и 36.4°), которые свидетельствуют о содержании в материале шин небольшого количества крупных кристаллических включений. Для идентификации этих включений требуются дополнительные исследования.

Таким образом, рентгенодифракционное исследование образцов материала шин, измельченных как взрывным, так и механическим способом, показывает, что они имеют очень похожую аморфную структуру без надмолекулярной упорядоченности в масштабе расстояний ~1-40 нм.

Анализ поверхности крошки с помощью атомной силовой микроскопии

Образцы крошки имели неправильную форму, а их поверхность характеризовалась крайней макроскопической неоднородностью. В результате этого, как правило, не удавалось получить размер скана более 2 × 2 мкм. К сожалению, из-за малых размеров резиновой крошки фракции КР 0–1 на ее поверхности не удалось обнаружить площадку достаточной площади, на которой можно было бы исследовать поверхность.

На фотографиях различных фракций (рис. 4, 5) наблюдаются глобулярные образования размером 5–20 нм. Размеры наблюдаемых глобулярных образований можно измерить непосредственно на фотографии с учетом масштаба, а также с помощью выбранного профиля сечения (линии на фотографиях). Эти глобулярные образования объединяются в кластеры различной формы и различных размеров, изменяющихся в очень широком диапазоне (100–1000 нм). Отдельные наноглобулы, небольшие и большие кластеры этих наноглобул беспорядочно покрывают поверхность рассмотренных образцов резиновой крошки.



Рис. 2. Аппроксимация интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (точки) материалом шин, измельченных на взрывоциркуляционной установке (*I*) и механическим способом (*2*), степенными функциями $I(S) = kS^{-\alpha}$ со значениями $\alpha = 3.87$ и $\alpha = 3.90$ соответственно (прямые линии).

Анализ результатов исследования поверхности различных образцов с помощью атомной силовой микроскопии показал:

• результаты сканирования на одном и том же образце отличались в зависимости от места рас-



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы в области больших углов рассеяния, полученные для материала шин, измельченных на взрывоциркуляционной установке (*1*) и механическим способом (*2*).



Рис. 4. Топография поверхности фракции крошки КР 5–10 и профиль поверхности по линии на рисунке.

положения зонда; при этом сохранялся общий характер структуры поверхности;

 микроскопическая структура поверхности образцов приблизительно одинакова для всех изученных фракций резиновой крошки.

Наблюдаемые на поверхности фракций регенерата наноразмерные глобулы могут, в принципе, образоваться только по двум возможным причинам. Во-первых, они могут образоваться непосредственно из массы трехмерной аморфной резины при ее разрушении. Такой визуальный результат получается, например, при разрушении пенополистирола, представляющего собой сплошной, но неоднородный материал, состоящий из отдельных вспененных макросфер полимера. Вовторых, наноразмерные глобулы могут быть вторичными продуктами реакций, происходящих с резиной покрышек при ее взрывоциркуляционном измельчении.

Резина представляет собою однородную, редко сшитую матрицу каучука, наполненную маслом, техническим углеродом и различными технологическими добавками. Поскольку количество технологических добавок не велико, то они не могут давать такой эффект образования на поверхности регенерата наноразмерных глобул (наноглобул), в том числе даже при плохом перемешивании приготавливаемой для вулканизации смеси.

Таким образом, наблюдаемые наноглобулы не могут быть структурными элементами исходной резины покрышек, разрушаемых взрывоциркуляционным методом. Наноглобулы являются вторичными продуктами, появляющимися на поверхности резиновой крошки в результате протекания каких-либо химико-физических процессов.



Рис. 5. Топография поверхности фракции крошки КР 1–3 и профиль поверхности по линии на рисунке.

Подобным процессом может быть, например, процесс конденсации на поверхности резиновой крошки низкомолекулярных продуктов распада резины, образующихся в процессе деструкции покрышек. Для подтверждения этого предположения было проведено исследование состава газовой фазы, находящейся над поверхностью и в приповерхностных слоях свежей резиновой крошки регенерата и образующейся в результате протекания процесса деструкции покрышек.

Анализ газовой фазы с помощью газовой хроматографии

Для анализа газовой фазы использовали метод твердофазной микроэкстракции летучих веществ с помощью микрофибр, изготовленных из метилсиликонового полимера компанией "Супелко". Для этого образцы помещали в герметические емкости для достижения равновесия летучих компонентов между газовой фазой и резиновой крошкой. В эти емкости позже помещали микрофибры. Обнаружено, что равновесное распределение летучих веществ между образцами и газовой фазой достигалось уже через 24 ч. Сорбцию летучих компонентов проводили на фибре 5 мин при комнатной температуре. Сравнительные результаты газохроматографического исследования приведены в табл. 1.

Обнаружено, что в интервале времени удерживания 5.00—9.08 мин в газовой фазе фиксируется 18 компонентов. 11 компонентов были идентифицированы с учетом величины предполагаемого индекса удерживания (ИУ). Содержание летучих веществ в образцах было пропорционально площадям газохроматографических пиков, приведенных в табл. Они представляют собою низко-

Время удерживания	ИУ*	Предполагаемые соединения	Площадь пиков, мВ КР 1–3	Площадь пиков, мВ КР 3–5	
05.00	_	Не идентифицировано	34	47	
05.10	483	1-Пентен	142	269	
05.16	494	2-Метилбутен 73		174	
05.24	500	н-Пентан		112	
05.45	547	Не идентифицировано	3	13	
05.52	561	4-Метил-2-пентен	27	83	
06.00	583	2-Метил-1-пентен	20	53	
06.11	600	Гексан	45	166	
06.34	623	Не идентифицировано	41	67	
06.56	645	Не идентифицировано	96	423	
07.11	667	Метилгексен 441		1063	
07.21	671	Метилгексан 458		1081	
07.33		Не идентифицировано		247	
07.36	686	Не идентифицировано 171		170	
07.49	699	1,4-Циклогексадиен	-Циклогексадиен 398		
08.18	719	Метилциклогексан 846		1137	
08.34	730	Не идентифицировано 53		71	
09.08	753	Метилбензол	109	230	

Таблица 1. Результаты газохроматографического анализа газовой фазы фракций резиновой крошки регенерата

*ИУ – предполагаемый индекс удерживания.

молекулярные соединения в интервале молекулярных масс 70–98 Да и относятся к различным классам органических соединений: алканам, алкенам, циклоалканам, циклоалкенам, ароматическим соединениям. Идентифицированные соединения (C_2-C_7) образуются непосредственно из материала покрышек автомобилей (резины и наполняющего ее масла) в результате протекания процесса их взрывоциркуляционного измельчения.

Анализ газовой фазы с помощью масс-спектрометрии

Термодесорбционная масс-спектрометрия

В результате экспериментов, проведенных в соответствии с [7] были получены термограммы, которые представлены в виде кривых полного ионного тока и в виде масс-хроматограмм по отдельным ионам, характерным для исследуемых молекул. На рис. 6 приведена кривая полного ионного тока, зарегестрированная для образца резиновой крошки КР 0–1. На кривой присутствуют два основных пика с температурными интервалами выделения 100-300 и $330-400^{\circ}$ С. Рассмотрение масс-спектров и масс-хроматограмм по характеристическим ионам позволило идентифицировать основные продукты, выделяющиеся в этих температурных диапазонах. В первом термодесорбционном пике присутствуют жирные кислоты m/z = 256, 284 Да, предельные и непредельные углеводороды, 2-фенилбензотиазол и, предположительно, другие компоненты резины с массами 268, 331 Да (рис. 7). Пик с массой 167 Да, предположительно, относится к 2-тиолбензотиазолу. Второй термодесорбционный пик содержит продукты деструкции, представляющие собой сложную смесь непредельных углеводородов с молекулярными массами в диапазоне 100—500 Да.



Рис. 6. Кривая полного ионного тока, зарегестрированная для образца резины $KP \ 0-1$ в диапазоне температур $30-400^{\circ}C$.



Рис. 7. Масс-спектр веществ, присутствующих в первом термодесорбционном пике при 150°С.

На основании имеющихся масс-спектров можно предполагать, что первый пик содержит, в основном, продукты десорбции компонентов резины, а второй — деструкции. Аналогичные результаты получены и для образцов других фракций: КР 1–3 и КР 3–5.

Из полученных результатов следует, что при температурах 330–400°С происходит деструкция регенерата с образованием смеси непредельных углеводородов с молекулярными массами 100–500 Да. При этом на поверхности и в приповерхностных слоях всех фракций резиновой крошки присутствуют предельные и непредельные низкомолекулярные, а также олигомерные (3–5 звеньев) продукты. Эти соединения должны образовываться из первоначально образующихся низкомолекулярных веществ с дальнейшим образованием более высокомолекулярных (вплоть до $C_{12}-C_{16}$).

Действительно, для ряда полимеров, исследованных разными авторами методом масс-спектрометрии, установлено, что в продуктах механодеструкции полностью отсутствуют тяжелые осколки, характерные для термической деструкции [8]. Например, в продуктах механодеструкции полиолефинов обнаружены как предельные, так и непредельные углеводороды. Образование при механодеструкции только легких продуктов свидетельствует, по мнению авторов [8], о том, что колебательная энергия при механодеструкции распределена существенно неравномерно и локализована в областях размером менее 10 Å. Кроме того были обнаружены высокоэнергетические молекулярные продукты механодеструкции ряда полимерных материалов, которые имеют чрезвычайно высокие значения кинетической энергии поступательного движения (от 0.25 до 0.70 эВ), что соответствует значениям трансляционной температуры от 2000 до 5400 К [8]. В соответствии с разработанным методом молекулярной динамики при наблюдаемом после первого разрыва цепи интенсивном ее возбуждении наряду с де-



Рис. 8. ГПХ экстрактов, полученных при 20°С для фракций крошки *1* – КР 0–1; *2* – КР 1–3; *3* – КР 3–5.

струкцией возможно образование кратных связей в органических соединениях (двойных C=C и даже тройных C=C) [8]. В дальнейшем путем раскрытия этих реакционноспособных связей возможно образование более высокомолекулярных продуктов за счет протекания радикальных процессов. В случае образования гетероатомных низкомолекулярных соединений, содержащих атомы кислорода и азота, возможно образование олигомеров за счет протекания конденсационных процессов.

Рассмотрение особенностей строения веществ над поверхностью резиновой крошки регенерата показало, что обнаруженные в крошке непредельные соединения за счет наличия в них двойных связей в дальнейшем могут участвовать в радикальных процессах с образованием олигомерных продуктов. Из непредельных углеводородов на поверхности и в приповерхностных слоях всех фракций образуются олигомерные продукты, имеющие 3–5 звеньев.

Таким образом, присутствие наноглобул на поверхности резиновой крошки регенерата обусловлено протеканием вторичных физико-химических процессов, которые заключаются в процессе конденсации на поверхности резиновой крошки низкомолекулярных продуктов распада резины, образующихся в процессе деструкции покрышек. Тем самым экспериментально подтвержден предложенный механизм образования наноглобул на поверхности резиновой крошки регенерата.

Содержание летучих сераорганических соединений

Использовали хроматограф Цвет-500 с пламенно-фотометрическим детектором имеющий специфическую чувствительность к сераорганическим соединениям. Анализ проводили в режиме анализа равновесного пара, исследуя газовую

№ оп.	Марка крошки	Темп-ра экстракции, °С	Доля отдельных фракций в образцах, %			Параметры ММР для высокомолекулярной фракции		
			1	2	3	M _n	$M_{ m w}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$
1	KP 0-1	20	14.28	73.85	11.87	11200	30300	2.71
2	KP 0-1	61	9.77	71.91	18.32	13600	27200	2.00
3	KP 1–3	20	3.55	87.02	9.43			
4	KP 1–3	61	4.67	86.64	8.70	11300	18900	1.67
5	KP 3–5	20	5.07	84.43	10.49	9600	18300	1.91
6	KP 3–5	61	7.99	81.11	10.90	9100	15500	1.70

Таблица 2. Доли трех фракций в экстрактах крошки резины и параметры ММР для фракции 1

фазу над образцами резины разных фракций при разных температурах. Из полученных данных следовало, что примесей серосодержащих соединений не обнаружено при пределе обнаружения на уровне 5 мг/м³. Повышение температуры до 65° С и термостатирование образцов при этой температуре не вызывает появления летучих сераорганических соединений, которые могли бы быть адсорбированы резиновой крошкой.

Гель-проникающая хроматография

Исходя из предположения о том, что на поверхностях резиновой крошки всех фракций находятся наноглобулы, образующиеся путем физической конденсации летучих продуктов и представляющие собой олигомерно-мономерную смесь, была сделана попытка удаления этих наноглобул с поверхностей. Для этого образцы резиновой крошки обрабатывали хлороформом в экстракторе Сокслета в течение 1 ч при температурах 20 и 61°С. Обнаружено, что температура экстракции не оказывает существенного влияния на количество экстрагированных веществ. При этом экстрагируется незначительное количество органических соединений: не более 0.45%. Количество вещества в экстракте зависело от фракционного состава резиновой крошки: чем меньше средние размеры крошки, тем больше количество веществ, содержащихся в экстракте. Этот результат закономерен, т.к. крошка, обладающая меньшими размерами, имеет большую удельную поверхность, на которой находятся экстрагируемые вещества, а значит большее количество экстрагируемых веществ. В данном случае такими экстрагируемыми веществами являются вещества, образующие наноглобулы, хорошо наблюдаемые с применением атомно-силового микроскопа.

Экстракты из крошки резины, полученные при 20°С (рис. 1) и 60°С, характеризуются схожими параметрами полимодального молекулярно-массового распределения (ММР). Это свидетельствовало о хорошей растворимости экстрагируемых веществ. На хроматограммах имеется три перекрывающихся пика, соответствующих продуктам различной молекулярной массы.

Пик, имеющий время удерживания 18.5 мин (фракция 3), можно отнести к индивидуальному соединению (мономер, димер), который имеет молекулярную массу в диапазоне 100–200 Да. Во всех образцах, кроме КР 0–1 (температура экстракции 60°С), его доля не превышает 10%.

Следующий пик (фракция 2), имеющий время удерживания 17.4–17.5 мин, можно отнести к олигомерной фракции образца. Эти олигомерные соединения наблюдали также с помощью массспектрометрии, как было показано выше. Молекулярная масса в пике этой фракции во всех образцах изменяется в диапазоне 500–600 Да. Например, в образце КР 1–3 (20°С) этот пик характеризуется следующими параметрами ММР: $M_n = 490, M_w = 710, M_p = 510, M_w/M_n = 1.45$. В остальных образцах параметры ММР близки к таковым для КР 1–3 (20°С). Доля этой фракции в образцах КР 0–1 (20°С) и 0–1 (60°С) составляет немного более 70%, в остальных образцах она больше 80%. Максимальное содержание этой фракции наблюдали в образце КР 1–3 (20°С).

Также во всех образцах присутствует относительно высокомолекулярная фракция (фракция 1), параметры ММР которой приведены в табл. 2. Значения молекулярных масс этой фракции в заметной степени изменяются от образца к образцу. Также, от образца к образцу, сильно колеблется и доля этой фракции в экстракте (табл. 2). Однако во всех образцах наибольшее количество составляет олигомерная фракция 2.

Соотношение олигомерной и относительно высокомолекулярной фракций определяет величины молекулярных масс образцов, полученных из различных фракций: $M_n = 420-460$ и $M_w = 1200-5000$.

Таким образом, наноглобулы, находящиеся на поверхности всех образцов резиновой крошки, содержат три хорошо различаемые группы (фракции) растворимых органических соединений: мономеры и димеры, олигомеры, относительно высокомолекулярная фракция. При этом во всех изученных образцах наибольшее количество составляет олигомерная фракция. Различия в молекулярной массе всех образцов определяются в основном соотношением относительно высокомолекулярной и олигомерной фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы резиновой крошки, полученной взрывоциркуляционным способом, имеют аморфную структуру без надмолекулярной упорядоченности в масштабе расстояний ~1–40 нм. На поверхности резиновой крошки обнаружены глобулярные образования размером 5–20 нм, которые объединяются в кластеры различной формы и различных размеров в диапазоне 100–1000 нм. В результате комплексного анализа поверхности резиновой крошки показано, что наноглобулы состоят из низкомолекулярных предельных и непредельных углеводородов, олигомерных продуктов и более высокомолекулярной фракции. Эти соединения обеспечивают бо́льшую адгезию этого регенерата к различным матрицам по сравнению с регенератом, полученным другими способами. Доказано, что в состав наноразмерных глобул входят вторичные продукты реакций низкомолекулярных углеводородов, возникающих из резиновых покрышек при их взрывоциркуляционном измельчении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. ГОСТ Р 54095 2010.
- 2. http://www.wood-work.ru/partnerart/partnerart 50.html
- 3. *Набок А.А.* Патенты РФ № 2057014 // Б.И. 1996. № 9. С. 195; № 2184035 // Б.И. 2002. № 18. С. 96.
- Набок А.А., Захаров А.С. Патент РФ 2471622 // Б.И. 2012. № 13. С. 139; Международная заявка WO 2012/053923 A1. 2012.
- Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N. et al. // Polymer. 2003. V. 44/19. P. 5789.
- 6. Schmidt P.W. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 414.
- Polunina I.A., Ul'yanov A.V., Polunin K.E. et al. // Russian J. Applied Chem. 2013. V. 86. № 4. P. 469.
- Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В. и др. // Успехи химии. 1989. Т. LVIII. № 4. С. 644.