УДК 678.046.9 https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-3-51-57

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА НА СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.В. МЯДЕЛЕЦ, ООО «Инката», Беларусь
А.В. КАСПЕРОВИЧ, Н.Р. ПРОКОПЧУК, Белорусский государственный технологический университет, Беларусь
О.В. СТОЯНОВ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия
А.Г. МОЗЫРЕВ, Тюменский индустриальный университет, Россия

В статье рассмотрено влияние метода модификации измельченного вулканизата (ИВ) на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука. Модифицированный ИВ вводили в эластомерную композицию для производства маслостойких резиновых изделий.

В работе рассмотрены два типа ИВ с разной химической природой. Первый тип ИВ — это резиновая крошка, полученная из отслуживших свой срок шин. Второй тип ИВ получен из резиновых отходов на основе бутадиен-нитрильного каучука. В исследовании сравниваются три метода модификации: механическая активация в планетарной шаровой мельнице, набухание в среде полиэтиленгликоля ПЭГ-400 и механохимическая модификация ИВ с помощью ПЭГ-4000. Установлено, что при дополнительной модификации измельченных вулканизатов и их последующем введении в состав эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука можно получать резины для маслобензостойких формовых РТИ с повышенной стойкостью к накоплению остаточной деформации сжатия без существенного снижения прочности при растяжении.

Ключевые слова: измельченный вулканизат, бутадиен-нитрильный каучук, набухание, относительная остаточная деформация сжатия, наполнитель, механоактивация, плотность поперечного сшивания.

Для цитирования: *Мяделец В.В., Касперович А.В., Прокопчук Н.Р., Стоянов О.В., Мозырев А.Г.* Влияние способа модификации измельченного вулканизата на свойства маслобензостойких эластомерных композиций // Промышленное производство и использование эластомеров, 2021, № 3, С. 51-57. DOI: 10.24412/2071-8268-2021-3-51-57.

INFLUENCE OF THE METHOD OF MODIFYING THE CRUSHED VULCANIZATE ON THE PROPERTIES OF OIL AND PETROL RESISTANT ELASTOMERIC COMPOSITIONS

Myadelets Vadim V., *EnCata LTD, Belarus*
Kasperovich Andrei V., *Belarusian State Technological University, Belarus*
Prokopchuk Nikolay R., *Belarusian State Technological University, Belarus*
Stoyanov Oleg Vl., *Kazan National Research Technological University, Russia*
Mozyrev Andrey G., *Tyumen industrial University, Russia*

Annotation. *In paper, the influence of the modification method applied to ground vulcanizate (GV) on properties of elastomeric compositions based on nitrile rubber is discussed. Modified GV was mixed with the elastomeric composition which is used for the manufacturing of oil-petroleum-resistant rubber products.*

The work takes into consideration two types of GV with different chemical nature. The first GV type is rubber crumb produced from end-of-life tires. The second GV type is obtained from rubber wastes based on nitrile rubber. Three methods of the modification are compared in the research: by mechanical activation in a planetary ball mill, swelling in a Polyethylene glycol PEG-400 medium, and the mechano-chemical modification of GV with PEG-4000. It was found that with additional modification of crushed vulcanizates and their subsequent introduction into the composition of elastomeric compositions based on butadiene-nitrile rubber, it is possible to obtain rubbers for oil-and-petrol-resistant molded rubber goods with increased resistance to the accumulation of permanent compression deformation without a significant decrease in tensile strength.

Keywords: ground vulcanizate, nitrile rubber, swelling, compression set, filler, mechanical activation, cross-linking density.

For citation: Myadelets V.V., Kasperovich A.V., Prokopchuk N.R., Stoyanov O.Vl., Mozyrev A.G. Influence of the method of modifying the crushed vulcanizate on the properties of oil and petrol resistant elastomeric compositions. *Prom. Proizvod. Ispol'z. Elastomerov,* 2021, no. 3, pp. 51-57. DOI: 10.24412/2071-8268-2021-3-51-57. (In Russ.).

Переработка резиновых отходов является существенной проблемой, которая стоит перед промышленно развитыми странами по всему миру. Это связано в первую очередь с наличием трехмерной пространственной сетки, которая делает резины неразлагаемыми биологически, что может привести к серьезным экологическим последствиям. Наиболее опасным является накопление шин и других резиновых отходов в одном месте, что представляет опасность возникновения пожаров. Места захоронения резиновых отходов являются источниками выбросов вредных веществ в окружающую среду [1-3].

На данный момент существуют различные стратегии использования вторичных резин. В некоторых

странах разрешено повторное использование шин, которые были в употреблении. Однако существуют серьезные риски, связанные с тем, что не известна история эксплуатации шины. Также некоторые шины можно подвергать ретредингу (повторному наложению протектора взамен изношенного). При этом кратность этой операции ограничена [2, 3].

Резиновые отходы могут быть использованы в качестве источника энергии. Следует отметить, что использование резиновых отходов в качестве топлива требует организации подачи сырья и, в первую очередь, качественных методов очистки воздуха и контроля загрязнений [4, 5].

Наиболее перспективным направлением на данный момент является применение резиновых отходов в составе различных конструкционных материалов [2, 6]. Существующие технологии, которые подразумевают смешение ИВ с эластомерной матрицей, обычно позволяют получать низкокачественные материалы из-за ухудшения химической совместимости и/или межфазного взаимодействия компонентов материала. В связи с этим ИВ, который не подвергли дополнительной обработке, может применяться в неответственных изделиях [7-9]. Модификация позволяет расширить сферы применения измельченных вулканизатов, а также повысить их дозировки в композициях, что увеличит экономический эффект от применения вторичных резин [10-12].

Одним из важных классов РТИ являются маслобензостойкие уплотнения, которые широко применяются в машиностроении для обеспечения герметичности подвижных узлов. Стойкость данного вида РТИ к воздействию смазочных материалов и топлив, а также к накоплению остаточных деформаций, определяет их долговечность, и соответственно надежность всего узла. В большинстве случаев маслобензостойкие уплотнения изготавливаются из эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука. Данный каучук является первым по объему выпуска среди каучуков специального назначения. В связи с этим представляло интерес провести исследования свойств эластомерных композиций, содержащих измельченный вулканизат, полученный различными способами.

Цель работы — исследовать влияние способа модификации и дозировки измельченного вулканизата (ИВ) на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий (РТИ).

Экспериментальные методы и объекты

В качестве объектов исследования была использована эластомерная композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18А, наполненная техническим углеродом и содержащая серную вулканизующую систему.

В работе применялись измельченные вулканизаты двух типов — из вышедших из эксплуатации шин (ИВ-Ш) и из отходов производства РТИ на основе бутадиен-нитрильного каучука (ИВ-РТИ). Данные измельченные вулканизаты подвергали модификации тремя способами: при помощи механоактивации в планетарной мельнице, обработке в среде ПЭГ-400, а также смешению ИВ с ПЭГ-4000 в сложном деформированном состоянии.

Полученные модифицированные измельченные вулканизаты (МИВ) вводили в базовую композицию в дозировках 10, 30, 50 и 70 м.ч.* на 100 м.ч. каучука. В качестве образца сравнения использовались эластомерные композиции, содержащие измельченный вулканизат, который не подвергали дополнительной модификации.

На начальном этапе исследований была проведена оценка влияния модифицированного измельченного вулканизата различных типов на упруго-прочностные свойства эластомерных композиций. Испытания проводили согласно ГОСТ 270-75 на тензометре Instron T2020 (AlphaTechnologies). Образцы в виде лопаток вырубались из пластин толщиной 2,0±0,2 мм, ширина рабочего участка — 6,0+0,4 мм, длина рабочего участка образца — 25±1,0 мм. Скорость растяжения образцов составляла 500±50 мм/мин. Относительную деформацию растяжения определяли при помощи видеоэкстензометра.

Комплекс физико-механических свойств резин зависит от характеристик пространственной сетки, которая образуется в процессе вулканизации эластомерной композиции. В связи с этим, представляло интерес оценить влияния дозировки и способа модификации измельченного вулканизата на плотность поперечного сшивания исследуемых эластомерных композиций.

Для испытаний использовались образцы размером 20×20 мм, вырубленные из вулканизованных пластин толщиной 2 мм. Образцы взвешивались с точностью до 0,001 г, затем помещались в растворитель (толуол). После достижения равновесной степени набухания образцы взвешивались, после чего их сушили при 60°С до постоянной массы. Для характеристики вулканизационной сетки использовали уравнение Флори-Ренера [13]:

$$\frac{1}{M_c} = -\frac{V_r + \mu \cdot V_r^2 + 2{,}3 \cdot \lg(1 - V_r)}{\rho_к \cdot V_р \cdot \left(V_r^{1/3} - 0{,}5 \cdot V_r\right)}, \qquad (1)$$

где M_c — средняя молекулярная масса отрезка цепи, V_r — объемная доля каучука в набухшем вулканизате; $V_р$ — молярный объем растворителя; μ — константа Хаггинса, характеризующая межмолекулярное взаимодействие каучука и растворителя, $\rho_к$ — дать расшифровку

Для толуола и каучука БНКС-18А принимали $V_р$ = 106,86 см^3/моль [14], μ = 0,41 [15].

Плотность поперечного сшивания рассчитывали по формуле [16]:

$$\nu = \rho / M_c \qquad (2)$$

где ρ — плотность полимера, M_c — средняя молекулярная масса отрезка цепи.

Показатель относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) для опытных резин определяли

*Здесь и далее по тексту м.ч. указываются в расчете на 100 м.ч. каучука.

для того, чтобы оценить влияние различных видов ИВ на уплотнительные свойства эластомерных композиций. Накопление остаточных деформаций (увеличение показателя ООДС) приводит к уменьшению уплотнительной способности изделий за счет снижения контактных напряжений между уплотняемыми поверхностями. В ходе эксперимента образцы в виде бочонков диаметром 10 мм и высотой 6,3 мм подвергали относительной деформации сжатия ε = 25% . Перед приложением деформации высота образцов измерялась при помощи толщиномера. Образцы выдерживались в сжатом состоянии в течение 24 ч при 100°С. Через 30 мин после снятия деформации высота образцов измерялась повторно. По результатам измерения толщины образцов до и после опыта рассчитывали показатель ООДС.

Резины на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуются высокой маслобензостойкостью, поэтому представляло интерес изучить влияние модифицированного измельченного вулканизата на стойкость резин к воздействию агрессивных сред. Для этого в ходе работы определяли степень набухания вулканизатов, исследуемых эластомерных композиций, содержащих в различных дозировках модифицированный измельченный вулканизат, при воздействии агрессивной среды. Испытания проводили при температуре 23±2°С. В качестве агрессивной среды использовали «изооктан:толуол» (в соотношении 70:30 по объему). Образцы вулканизатов, вырезанные из центральной части вулканизованной пластины толщиной 2 мм, помещались в смесь на 24 ч. Взвешивание образцов осуществлялось до и после воздействия агрессивной среды.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты исследований приведены в **табл. 1.**

Таблица 1

Зависимость условной прочности при растяжении образцов от типа и дозировки модифицированного ИВ

Наименование ИВ	Условная прочность при растяжении образцов, МПа, при дозировке ИВ, м.ч.				
	0	10	30	50	70
НИВ-Ш	14,4	12,5	11,3	10,1	6,4
НИВ-РТИ		12,8	11,9	10,4	8,6
МА-Ш		12,6	11,9	11,0	8,3
МА-РТИ		13,4	12,8	12,4	12,5
ПЭГ400-Ш		12,9	12,4	11,5	8,5
ПЭГ400-РТИ		13,3	12,8	12,5	12,0
ПЭГ4000-Ш		13,6	12,8	11,6	9,6
ПЭГ4000-РТИ		14,1	13,9	13,4	13,2

Из данных, приведенных в табл. 1 видно, что введение немодифицированного измельченного вулканизата, полученного из шин, приводит к значительному снижению условной прочности. Так, при дозировке 10 м.ч. НИВ-Ш снижение составляет 13,2% (до 12,5 МПа с 14,4 МПа для резины без добавок), далее с увеличением дозировки прочность монотонно снижается и при 50 м.ч. составляет 10,1 МПа, после чего наблюдается резкое снижение прочности — 6,4 МПа при 70 м.ч. НИВ-Ш. Аналогичный характер зависимости наблюдается и для вулканизатов, наполненных НИВ-РТИ. Следует отметь, что снижение прочности при использовании данного типа ИВ происходит в меньшей степени, чем в случае НИВ-Ш. Так, при дозировке НИВ-РТИ 50 м.ч. условная прочность уменьшается до 10,4 МПа, а при 70 м.ч. — до 8,6 МПа, что соответственно на 27,8% и 40,3% меньше, чем у резины без добавок. Относительное удлинение при разрыве резин, содержащих немодифицированный измельченный вулканизат, уменьшается с ростом дозировки НИВ **(табл. 2).**

Таблица 2

Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов от типа и дозировки модифицированного ИВ

Наименование ИВ	Относительное удлинение при разрыве образцов, %, при дозировке ИВ, м.ч.				
	0	10	30	50	70
НИВ-Ш	242	235	222	208	199
НИВ-РТИ		240	229	209	206
МА-Ш		252	230	224	220
МА-РТИ		255	249	211	210
ПЭГ400-Ш		258	241	253	248
ПЭГ400-РТИ		246	242	232	232
ПЭГ4000-Ш		250	255	260	251
ПЭГ4000-РТИ		244	267	264	257

Например, прочность образца, содержащего 10 м.ч. ПЭГ400-РТИ, на 3,1% выше, чем при том же количестве ПЭГ400-Ш, а при дозировке 50 м.ч. различия в прочности составляют уже 8,7%, при 70 м.ч. — 41,2%. Схожий характер зависимости наблюдается для всех типов МИВ, которые использовались в данной работе. Относительное удлинение резин, наполненных модифицированным измельченным вулканизатом, незначительно возрастает при дозировке МИВ 10 м.ч., а затем снижается до уровня композиции без добавок. Исключение составляют образцы, содержащие ПЭГ4000-Ш и ПЭГ4000-РТИ. Для данных эластомерных композиций с увеличением дозировки МИВ наблюдается некоторое возрастание относительного удлинения при разрыве.

Полученные данные согласуются с результатами других исследователей, которые показали, что с увеличением дозировки вторичных резин в эластомерной композиции, происходит уменьшение прочности вулканизатов на основе натурального [17, 18], бутадиен-стирольного [19] и этилен-пропиленового [20] каучуков. При этом более низкие прочностные показатели эластомерных композиций, содержащих шинный измельченный вулканизат, могут быть связаны с плохой совместимостью полимерных основ матрицы и ИВ [21]. Более высокие упруго-прочностные показатели для резин, наполненных модифицированным измельченным вулканизатом, согласуются с результатами, полученными в работе [22], в которой показано положительное влияние механоактивации на

свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, а также в работе [23], где в качестве модификаторов были использованы различные пластификаторы.

При исследовании упруго-прочностных свойств резин, наполненных различными типами модифицированного измельченного вулканизата, установлено, что наиболее высокие упруго-прочностные свойства имеют композиции, наполненные ПЭГ4000-РТИ. С ростом дозировки данного типа МИВ прочность снижается только на 2,1-8,3%, а относительное удлинение увеличивается на 0,8-10,3% в сравнении с резиной без добавок.

Результаты исследования плотности поперечного сшивания приведены в **табл. 3.**

Таблица 3

Зависимость плотности поперечного сшивания образцов от типа и дозировки модифицированного ИВ

Наименование ИВ	Плотность поперечного сшивания образцов, $\nu \cdot 10^4$, моль/см^3, при дозировке ИВ, м.ч.				
	0	10	30	50	70
НИВ-Ш	1,587	1,783	2,027	2,062	2,129
НИВ-РТИ	1,587	1,823	2,107	2,392	2,459
МА-Ш	1,587	1,804	1,949	2,188	2,306
МА-РТИ	1,587	1,995	2,405	2,875	2,838
ПЭГ400-Ш	1,587	1,860	2,134	2,381	2,435
ПЭГ400-РТИ	1,587	1,913	2,150	2,462	2,483
ПЭГ4000-Ш	1,587	1,754	2,046	2,220	2,344
ПЭГ4000-РТИ	1,587	1,836	2,228	2,569	2,581

Из полученных данных видно, что все резины, содержащие измельченный вулканизат, имеют более высокую плотность поперечного сшивания, чем базовая композиция на 10,5-78,8% (в зависимости от способа модификации и дозировки). Результаты показывают, что для каждого отдельного способа модификации густота вулканизационной сетки при использовании ИВ-РТИ выше, чем в случае ИВ-Ш. При этом во всех случаях данный показатель увеличивается с ростом дозировки всех типов ИВ. Наиболее высокую плотность поперечного сшивания ($2{,}838 \cdot 10^4$ моль/см^3) из исследуемых композиций имеют те, что наполнены МА-РТИ в дозировке 70 м.ч, это в 1,79 раза больше, чем для базовой композиции, для которой $\nu = 1{,}587 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3.

Полученные результаты согласуются с данными исследований [24], в которых показано, что для вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука, наполненных измельченными вулканизатами различной дисперсности, наблюдается некоторое увеличение плотности поперечного сшивания с ростом дозировки ИВ. В работе [25] показано, что вулканизаты, наполненные резиновой крошкой, имеют неравномерное распределение плотности поперечного сшивания, связанное с фрактальным характером поверхности частиц измельченного вулканизата. Вероятно, это может объяснять расхождение в результатах опытов по определению плотности поперечного сшивания и условной прочности при растяжении, т.к. с увеличением дозировки ИВ будет возрастать неоднородность сетки. Это приводит к ухудшению прочностных свойств при растяжении за счет быстрого увеличения размера дефектных областей и образования микротрещин [26].

Результаты исследований влияния дозировки и типа ИВ приведены на **рис. 1** и **2.**

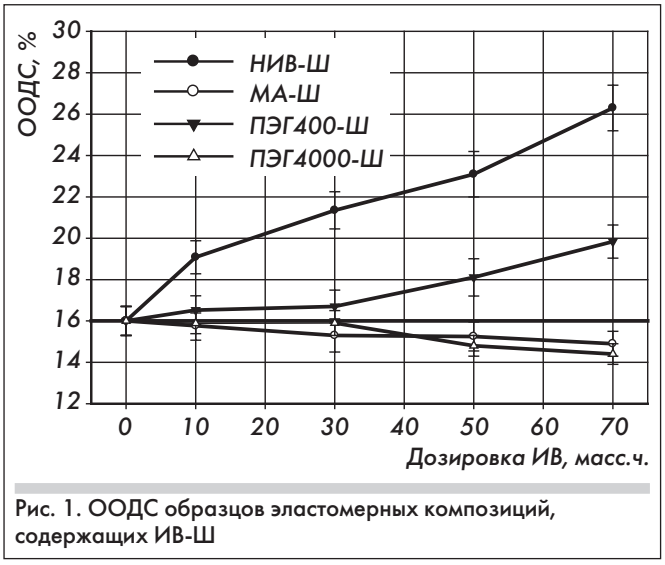

Рис. 1. ООДС образцов эластомерных композиций, содержащих ИВ-Ш

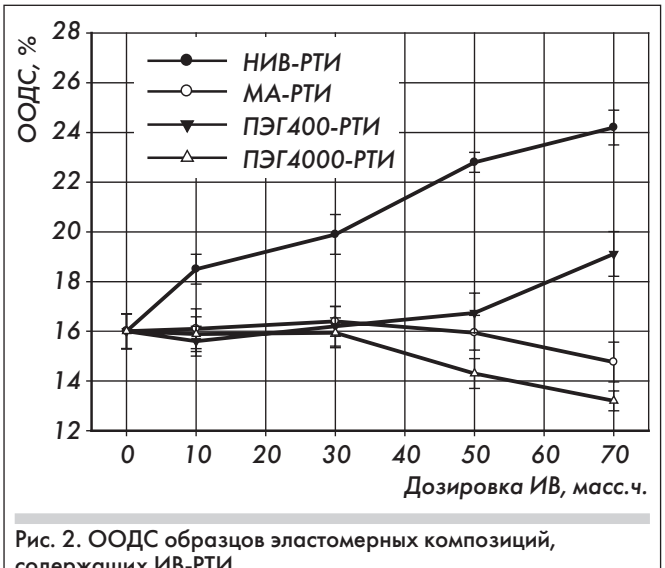

Рис. 2. ООДС образцов эластомерных композиций, содержащих ИВ-РТИ

Как видно из полученных результатов (см. рис. 1) введение в состав эластомерной композиции НИВ-Ш приводит к значительному увеличению ООДС. Рост данного показателя происходит пропорционально увеличению дозировки НИВ-Ш. При использовании в составе эластомерной композиции измельченного вулканизата ПЭГ400-Ш в дозировках 10 и 30 м.ч. композиции имеют ООДС на уровне резины без добавок, а при дальнейшем увеличении количества ПЭГ400-Ш наблюдается увеличение ООДС. Модификация шинного измельченного вулканизата при помощи механоактивации (МА-Ш) и ПЭГ4000 (ПЭГ4000-Ш) позволяет получить резины, у которых показатель ООДС уменьшается с увеличением дозировки модифицированного измельченного вулканизата. Наименьшее

значение ООДС наблюдаются в случае введения 70 м.ч. ПЭГ4000-Ш и составляет 14,4±0,4%. Для базовой эластомерной композиции показатель ООДС равен 16,1±0,7%.

Включение в состав эластомерной композиции немодифицированного измельченного вулканизата, полученного из облоя РТИ, приводит к увеличению значений ООДС до 18,5-22,4% с ростом дозировки ИВ. Как видно из графика для МА-РТИ, при дозировках 10-50 м.ч. данный тип модифицированного измельченного вулканизата не оказывает значительного влияния на ООДС, а при дозировке 70 м.ч. ООДС составляет 14,8±0,8. ИВ-РТИ, модифицированный в среде ПЭГ400, также оказывает незначительное влияние на данный показатель в дозировках от 10 до 50 м.ч., а при 70 м.ч. наблюдается возрастание ООДС до 18,2±0,5%. Следует отметить, что в случае ПЭГ4000-РТИ эффект уменьшения степени накопления остаточных деформаций выражен сильнее, чем для ПЭГ4000-Ш. Так, при дозировке 70 м.ч. ПЭГ4000-РТИ значение показателя ООДС составляет 13,2±0,4%, а при той же дозировке ПЭГ4000-Ш — 14,4±0,5%.

Уменьшение ООДС при введении различных типов модифицированного измельченного вулканизата можно объяснить различными факторами. Во-первых, ПЭГ400 и ПЭГ4000 являются пластификаторами, введение которых может приводить к уменьшению ООДС [27]. Во-вторых, как было установлено ранее, введение МИВ в состав исследуемых эластомерных композиций увеличивает плотность поперечного сшивания вулканизатов, что также в большинстве случаев приводит к уменьшению ООДС. Однако, как видно из полученных результатов, с увеличением дозировки, как в случае НИВ-Ш, так и при использовании НИВ-РТИ, происходит увеличение плотности поперечного сшивания, однако показатель ООДС возрастает. Можно предположить, что после модификации между частицами ИВ и эластомерной матрицей образуются физические и химические связи, которые участвуют в деформации образца при испытании, а в случае использования немодифицированного измельченного вулканизата частицы НИВ связаны с эластомерной матрицей в значительно меньшей степени и та часть вулканизационной сетки, которая приходится на объем, занимаемый этими частицами, в меньшей степени участвует в распределении деформации по образцу.

Результаты исследования степени набухания экспериментальных композиций в смеси «изооктан:толуол» приведены на **рис. 3** и **4**.

Как видно из зависимостей на рис. 3, введение НИВ-Ш приводит к значительному ухудшению стойкости исследуемых резин к действию агрессивных сред. Степень набухания увеличивается пропорционально количеству НИВ-Ш в композиции. Механоактивация шинного измельченного вулканизата (график МА-Ш) позволяет снизить степень набухания в сравнении с НИВ-Ш. При дозировках 10 и 30 м.ч. ПЭГ400-Ш наблюдается снижение степени набухания исследуемых вулканизатов в сравнении с базовой композицией, а при дозировках 50 и 70 м.ч. данный

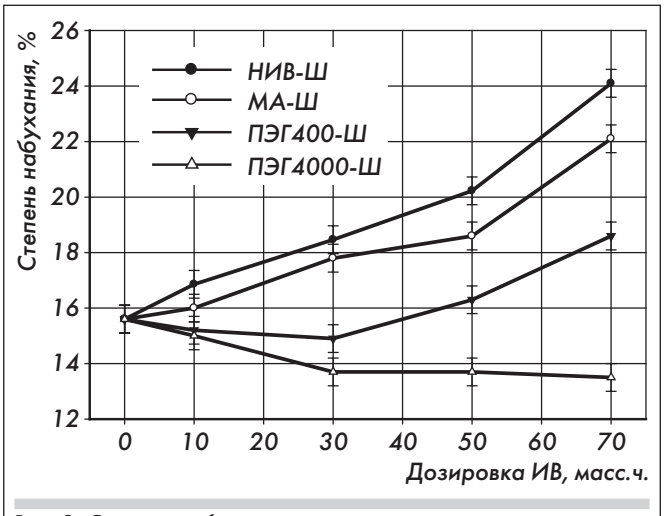

Рис. 3. Степень набухания в смеси «изооктан:толуол» (70:30 об.) вулканизатов эластомерных композиций, содержащих ИВ-Ш

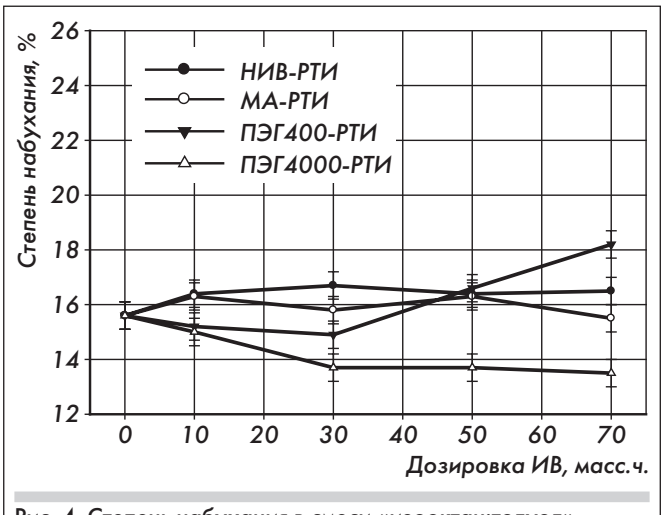

Рис. 4. Степень набухания в смеси «изооктан:толуол» (70:30 об.) вулканизатов эластомерных композиций, содержащих ИВ-РТИ

показатель увеличивается. Введение в эластомерную композицию ПЭГ4000-Ш приводит к уменьшению степени набухания при всех исследуемых дозировках. Следует отметить, что степень набухания резин при дозировках ПЭГ4000-Ш от 30 до 70 м.ч. изменяется незначительно.

Как видно из зависимостей (см. рис. 4), введение НИВ-РТИ с композицию только незначительно увеличивает степень набухания. Образцы, содержащие МА-РТИ, имеют несколько более высокую стойкость к набуханию, чем в случае немодифицированного измельченного вулканизата, при этом дозировка МА-РТИ незначительно влияет на величину степени набухания. С увеличением дозировки ПЭГ400-РТИ, аналогично ПЭГ400-Ш, сначала (до 30 м.ч.) наблюдается снижение степени набухания, а затем ее увеличение. Модифицированный ИВ-РТИ при помощи ПЭГ-4000 снижает степень набухания вулканизатов с ростом дозировки.

В случае ИВ-РТИ зависимости степени набухания от дозировки и типа измельченного вулканизата имеют схожий характер с аналогичными для ИВ-Ш. Однако, следует отметить, что вулканизаты, наполненные

ИВ-РТИ характеризуются меньшими значениями степени набухания, чем те, что содержат ИВ-Ш. Можно предположить, что это связано с различной стойкостью эластомерных основ ИВ-Ш и ИВ-РТИ к действию неполярных растворителей, которая связана с более высокой полярностью макромолекул БНК в сравнении с каучуками, которые используются для изготовления шин [28]. Известно, что при увеличении степени сшивания вулканизатов наблюдается снижение степени их набухания в агрессивных средах [29]. Полученные зависимости степени набухания от дозировки различных типов измельченного вулканизата плохо согласуются с данными по степени поперечного сшивания исследуемых резин. Это, возможно, связано с неоднородностью плотности поперечного сшивания.

Таким образом, в результате исследований установлено, что наименьшую степень набухания в смеси «изооктан:толуол» имеют резины, которые наполнены измельченным вулканизатом, модифицированным при помощи ПЭГ-4000.

В работе показано, что использование модифицированного измельченного вулканизата, полученного различными способами, приводит к ухудшению физико-механических показателей резин в разной степени. Следует отметить, что модификация шинного ИВ позволяет повысить уровень его взаимодействия с эластомерной матрицей. Так, при дозировке 70 м.ч. прочность резин, наполненных МИВ-Ш, на 29,7-50,0% выше, чем у образцов, которые наполнены немодифицированным шинным ИВ.

Резины, содержащие МИВ-РТИ, имеют более высокие прочностные показатели, что, возможно, обусловлено лучшей совместимостью полимерных основ эластомерной матрицы и измельченного вулканизата. Так, при модификации ИВ-РТИ при помощи ПЭГ-4000 прочность образцов снижается при дозировке 70 м.ч. на 8,3% в сравнении с данным показателем для резины без добавок.

В ходе работы установлено, что показатель ООДС увеличивается с ростом дозировки шинного измельченного вулканизата, как модифицированного, так и немодифицированного. При введении в состав композиции МИВ-РТИ происходит повышение стойкости материала к накоплению остаточной деформации сжатия. В наибольшей степени данный эффект наблюдается при использовании в качестве модификатора ПЭГ-4000. При дозировках 30-70 м.ч. опытные резины имеют на 12,1-13,5% меньше ООДС по сравнению с образцом без добавок.

Также в результате исследования выявлено влияние МИВ на стойкость композиций на основе БНК к воздействию агрессивных сред. Проведение модификации измельченного вулканизата повышает маслобензостойкость резин. При этом наибольший положительный эффект проявляется при модификации ИВ-РТИ в среде ПЭГ-4000. Так, резина без добавок характеризуется изменением массы при воздействии смеси «изооктан:толуол» в течение 24 ч равной 15,6%, а для вулканизатов, содержащих 70 м.ч. МИВ, обработанного ПЭГ-4000, данный показатель равен 13,5%.

Таким образом, установлено, что при проведении дополнительной модификации измельченных вулканизатов различной природы и их последующем введении в состав эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука можно получать резины, которые могут быть использованы для изготовления маслобензостойких уплотнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Шаховец С.Е., Богданов В.В.* Комплексная регенерация шин. СПб.: Проспект Науки, 2018. — 208 с. [Shakhovets S.Ye., Bogdanov V.V. *Kompleksnaya regeneratsiya shin* (Comprehensive tire regeneration). St. Petersburg, Prospekt Nauki Publ., 2018. 208 p. (In Russ.)].

2. Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 1, pp. 1-38.

3. *Rubber Recycling*. 1 edition. Ed. De S.K., Isayev A., Khait K. Boca Raton, FL, CRC Press, 2004. 528 p.

4. Rowhani A., Rainey T.J. Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel — A Review: 11. *Energies*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 9, no. 11, pp. 888.

5. *Папин А.В. Игнатова А.Ю., Макаревич Е.А., Неведров А.В.* Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин // Вестник КузГТУ. 2015. — № 3 (109). [Papin A.V., Ignatova A.Yu. Makarevich E.A. Nevedrov A.V. Preparation of composite fuel-based carbon black pyrolysis of tires. *Vestnik KuzGTU*. 2015, no. 3 (109). (In Russ.)].

6. Sambucci M., Marini D., Valente M. Tire Recycled Rubber for More Eco-Sustainable Advanced Cementitious Aggregate: 2. *Recycling*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 5, no. 2. P. 11.

7. Lapkovskis V. et al. Crumb Rubber as a Secondary Raw Material from Waste Rubber: A Short Review of Processing Methods. Preprints, 2020.

8. Marín-Genescà M. et al. Ground Tire Rubber Recycling in Applications as Insulators in Polymeric Compounds, According to Spanish UNE Standards: 3. *Recycling*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 5, no. 3. P. 16.

9. Lin Y.-T. et al. The Viable Fabrication of Gas Separation Membrane Used by Reclaimed Rubber from Waste Tires: 11. *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 12, no. 11. P. 2540.

10. Cavalieri F., Padella F., Cataldo F. Mechanochemical surface activation of ground tire rubber by solid-state devulcanization and grafting. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 90, no. 6, pp. 1631-1638.

11. Lee S.H. et al. Preparation and characterization of polypropylene and waste tire powder modified by allylamine blends. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009. Vol. 20, no. 7, pp. 620-625.

12. *Мяделец В.В., Касперович А.В., Фарафонтов В.Н.* Применение кремнийсодержащих соединений в технологии переработки вулканизованных отходов на основе бутадиен-нитрильных каучуков: 4 // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. Республика Беларусь, Минск: УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013. — № 4. [Myadelets V.V., Kasperovich A.V., Farafontov V.N. The use of silicon-containing compounds in the technology of processing vulcanized waste based on butadiene-nitrile rubbers: 4. *Trudy BGTU*. Ser. 2. Chemical technologies, biotechnology, geoecology. Republic of Belarus, Minsk, Belarusian State Technological University, 2013, no. 4. (In Russ.)].

13. Flory P.J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. J. *Chem. Phys.* American Institute of Physics, 1950. Vol. 18, no. 1, pp. 108-111.

14. Handbook of Organic Solvent Properties. Elsevier, 1996.

15. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. Polymer Handbook. 4th ed. Wiley, 2003. 2336 p.

16. Nielsen L.E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. Taylor & Francis, 1967, vol. 1, no. 5, pp. 929-942.

17. Lamminmäki J., Li S., Hanhi K. Feasible incorporation of devulcanized rubber waste in virgin natural rubber. *Journal of Materials Science*. 2006, vol. 24, no. 41, pp. 8301-8307.

18. Luo M. et al. Mechanical and dynamic mechanical properties of natural rubber blended with waste rubber powder modified by both microwave and sol-gel method. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, vol. 129, no. 4, pp. 2313-2320.

19. Hassan M.M. et al. Studies on mechanical, thermal and morphological properties of irradiated recycled polyamide and waste rubber powder blends. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2010. Vol. 268, no. 9, pp. 1427-1434.

20. Yun J. et al. Comparative analysis of ultrasonically devulcanized unfilled SBR, NR, and EPDM rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, vol. 88, no. 2, pp. 434-441.

21. Ridhwan M. et al. The Effects of Different Particle Sizes of Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber and its Blend Ratios on Mechanical and Morphological Properties of vNBR/rNBR Blends. *MATERIALE PLASTICE*. 2014, vol. 51, pp. 201-204.

22. *Христофорова А.А.* Влияние режима механоактивации резиновой крошки на важнейшие эксплуатационные свойства уплотнительных резин // Материалы. Технологии. Инструменты. — 2008. — Том 13, № 1. — С. 73. [Khristoforova A.A. Influence of the mode of mechanical activation of crumb rubber on the most important performance properties of sealing rubbers. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*. 2008, vol. 13, no. 1. p. 73. (In Russ.)].

23. Formela K. et al. Investigating the combined impact of plasticizer and shear force on the efficiency of low temperature reclaiming of ground tire rubber (GTR). *Polymer Degradation and Stability*. 2016, vol. 125, pp. 1-11.

24. Sobhy M.S. et al. Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. *Polymer Testing*. 1997, vol. 16, no. 4, pp. 349-362.

25. Klüppel M. Struktur und Eigenschaften fraktaler Füllstoffnetzwerke in Elastomeren. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1997, vol. 50, pp. 282-291.

26. Gent A.N. *Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components*. 3rd ed. München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012.

27. H.-J., Bertram H.-H. The Compression Set Behavior of Nitrile Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 1973, vol. 46, no. 1, pp. 305-330.

28. *Новопольцева О.М., Каблов В.Ф., Кракшин М.А.* Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Волгоград: ВолгГТУ, 2009. 321 с. [Novopol'tseva O.M., Kablov V.F., Krakshin M.A. *Materialy i sozdaniye retseptur rezinovykh smesey dlya shinnoy i rezinotekhnicheskoy promyshlennosti* (Materials and creation of formulations for rubber compounds for the tire and rubber industry). Volgograd, VolgGTU Publ., 2009, 321 p. (In Russ).].

29. *Жовнер Н.А., Чирикова Н.В., Хлебов Г.А.* Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: РосЗИТЛП. Филиал, 2003. — 276 с. [Zhovner N.A., Chirikova N.V., Khlebov G.A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* (The structure and properties of materials based on elastomers). Omsk, RosZITLP Publ., 2003, 276 p. (In Russ.)].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Мяделец Вадим Васильевич, начальник отдела разработки ООО «Инката» (220056 Республика Беларусь, г. Минск ул. Курсанта Гвишиани 10-42).

E-mail: myadelets.vadim@encata.net

Касперович Андрей Викторович, доцент, кандидат технических наук, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов, Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006 Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А).

E-mail: andkasp@belstu.by

Прокопчук Николай Романович, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор кафедры полимерных композиционных материалов Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006 Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А).

E-mail: prokopchuk@belstu.by

Стоянов Олег Владиславович, д.т.н., проф., ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», (420015, Казань, ул. К. Маркса, 68).

E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

Мозырев Андрей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа,Тюменский индустриальный университет (625000, Российская Федерация, г. Тюмень, ул. Володарского, 38).

E-mail: mozyrevag@tyuiu.ru

Myadelets Vadim V., EnCata LTD, Head of Development (220056 Republic of Belarus, Minsk, ul. Kursant Gvishiani 10-42).

E-mail: myadelets.vadim@encata.net

Kasperovich Andrei V., Associate Professor, Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of Polymer Composite Materials, Belarusian State Technological University (220006 Republic of Belarus, Minsk, 13a, Sverdlova str.).

E-mail: andkasp@belstu.by

Prokopchuk Nikolay R., Prof. of the Department of Polymer Composite Materials, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus, Professor, Doctor of Chemical Sciences Belarusian State Technological University (220006 Republic of Belarus, Minsk, 13a, Sverdlova str.).

E-mail: prokopchuk@belstu.by

Stoyanov Oleg Vl., Doctor of Technical Sciences, Professor, Kazan National Research Technological University, (68, Karl Marx str., Kazan, 420015, Russian Federation).

E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

Mozyrev Andrey G., Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Oil and Gas Processing, Tyumen industrial University (625000, Russian Federation, Tyumen, Volodarskogo Street, 38).

E-mail: mozyrevag@tyuiu.ru