

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ
БУТИЛОВОГО РЕГЕНЕРАТА**

Определено влияние условий термомеханической обработки на технические свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата. Объектами исследования являлись вулканизаты на основе композиций из бутилового регенерата, полученного путем радиационного воздействия с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)) и дополнительно подвергнутого термомеханической обработке в штифтовом экструдере. Установлено, что резины на основе бутилового регенерата БР (50) имеют в 1,63–2,16 раза выше показатель условного напряжения при растяжении и в 1,09–1,32 раза показатель относительного удлинения при разрыве по сравнению с резинами на основе регенерата БР (30). Выявлено, что с повышением температуры и интенсивности механического воздействия упругопрочностные свойства резин на основе БР (50) увеличиваются. Установлено, что в процессе теплового старения резин на основе бутилового регенерата в объеме резин преобладают процессы структурирования, приводящие к увеличению условной прочности при растяжении и уменьшению относительного удлинения при разрыве. При этом резины на основе БР (30) характеризуются меньшими изменениями основных показателей упругопрочностных свойств. Особенности технических свойств резин на основе бутилового регенерата обусловлены различиями структуры пространственной сетки, формируемой в процессе вулканизации.

Ключевые слова: бутиловый регенерат, резина, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, тепловое старение.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технические свойства композиций на основе бутилового регенерата // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 13–18.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL TREATMENT CONDITIONS
ON TECHNICAL PROPERTIES OF BASED RUBBERS
BUTYL REGENERATE**

The influence of thermomechanical treatment conditions on the technical properties of elastomeric compositions from butyl regenerate was determined. The objects of study were vulcanizates based on compositions from butyl regenerate obtained by radiation exposure with irradiation doses of 30 kGy (BR (30)) and 50 kGy (BR (50)) and additionally subjected to thermomechanical treatment in a pin extruder. It has been determined that rubbers based on butyl regenerate BR (50) have 1.63–2.16 times higher conditional tensile stress and 1.09–1.32 times higher relative elongation at break compared to rubbers based on BR regenerate (30). It was found that with an increase in temperature and intensity of mechanical action, the elastic-strength properties of rubbers based on BR (50) increase. It has been established that during the process of thermal aging of rubbers based on butyl regenerate, structuring processes prevail in the volume of rubbers, leading to an increase in the conditional tensile strength and a decrease in relative elongation at break. At the same time, rubbers based on BR (30) are characterized by smaller changes in the main indicators of elastic-strength properties. Features of the technical properties of rubbers based on butyl regenerate are due to differences in the structure of the spatial network formed during vulcanization.

Key words: butyl regenerate, rubber, tensile strength, elongation at break, heat aging.

For citation: Shashok Zh. S. Influence of thermomechanical treatment conditions on technical properties of based rubbers butyl regenerate. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 13–18 (In Russian).

Введение. Возможность управляемого воздействия радиационных технологий на молекулярный уровень полимерных материалов позволяет получать продукты со сверхвысокими

показателями, которые недостижимы для других технологий. Помимо этого, к основным конкурентным преимуществам применения радиационных технологий относится относительно

низкая себестоимость производства по сравнению с другими технологиями; высокая энергоэффективность (в несколько десятков раз по сравнению с традиционными технологиями); компактность новых производств (сокращение занимаемых площадей в несколько раз) и высокая производительность; значительное улучшение санитарно-гигиенических условий труда (практически нет «грязных» или опасных для здоровья технологических процессов); отсутствие нагрузки на экосистему, что позволяет классифицировать радиационные технологии как экологически безопасные и чистые технологии нового поколения; универсальность основного технологического оборудования (ускорители электронов и гамма-установки) позволяет организовывать одновременно несколько видов продукции, что ведет к расширению ассортимента и снижению коммерческих рисков [1]. Гамма-ионизирующее излучение обладает способностью изменять структуру и свойства полимерных материалов и может применяться практически ко всем типам полимеров [2]. При действии излучения на полимер в нем происходит преимущественный расход одного вида ненасыщенности и накопление другого. В результате общая ненепредельность полимеров может изменяться в широких пределах [3].

Регенерированный каучук представляет собой смесь каучука, технического углерода, масла, оксида цинка, стеариновой кислоты и других ингредиентов, используемых в исходных соединениях [4–6]. Одним из перспективных путей вторичного использования резины является применение регенерата в составе композиций для обувной и автомобильной промышленности, что позволяет уменьшить не только себестоимость продукции, но и решить ряд экологических проблем [7, 8].

При радиационной регенерации резин на основе бутилкаучука с помощью процесса деструкции получается сырьё с заданными пластическими свойствами. Изменяя дозу облучения, можно регулировать свойства регенерата: чем больше доза, тем пластичнее получается продукт. В зависимости от применяемого сырья можно получать регенерат для разных областей использования. Так, из резины на основе бутилкаучука смоляной вулканизации после облучения можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производстве варочных камер, кровельных покрытий, защитных мастик. Из резин на основе бутилкаучука серной вулканизации можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производстве медицинской пробки и других изделий [9].

Широкое применение бутилкаучукового материала в современных отраслях промышленности объясняется его хорошими демпфирующими

свойствами и показателями герметичности [10]. Бутиловый регенерат характеризуется хорошими пластическими свойствами и высокой скоростью вулканизации [11].

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния режимов термомеханической обработки на упругопрочностные свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата и их стойкость к тепловому старению.

В качестве объектов исследования использовались вулканизаты на основе композиций из бутилового регенерата [12], полученного радиационным методом, с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)), а также дополнительно подвергнутого специальной обработке в лабораторном штифтовом экструдере холодного питания (тип ЕЕК 45.14 М-12/70). Условия обработки бутилового регенерата в экструдере: температура в зоне загрузки (T_z) – 40°C; температура в зоне разогрева (T_p) – 60°C; температура в зоне пластикации (T_n) – 70°C; температура в экструзионной головке (T_r) – 70°C и 80°C; частота вращения шнека – 20 и 40 об./мин.

Упругопрочностные характеристики образцов определялись на разрывной машине Тензометр Т 220 DC согласно ГОСТ 270–75 [13]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре 100°C в течение 72 ч, испытание проводилось в соответствии с ГОСТ 9.024–74 [14].

На прочность резины большое влияние оказывают химический состав и конфигурация макромолекул каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов, модификаторов и другие факторы [15]. Процесс разрыва цепи обычно приводит к снижению механических свойств, тогда как процесс сшивания способствует их повышению. Кроме того, технические свойства материалов являются сложной функцией плотности поперечного сшивания и природы поперечных связей [16]. Результаты определения основных упругопрочностных свойств резин на основе бутилового регенерата приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что резины на основе бутилового регенерата БР (50) характеризуются большими (в 1,63–2,16 раза) значениями условной прочности при растяжении по сравнению с резинами на основе БК (30).

Показатели относительного удлинения при разрыве также выше в 1,09–1,32 раза для резин на основе БР (50). Установленный характер изменения основных упругопрочностных свойств

вулканизатов обусловлен структурой резин и природой поперечных связей [16]. В процессе ионизирующего воздействия и термомеханической обработки в объеме бутилового вулканизата, помимо деструкции основной цепи и поперечных связей, возрастает неопределенность каучука [16, 17], что оказывает влияние не только на скорость протекания процесса вулканизации резиновой смеси, но и на структуру вулканизационной сетки резин. В данном случае резины, полученные на основе бутилового регенерата, подвергнутого более интенсивному радиационному воздействию, вероятно, характеризуются большей плотностью поперечного сшивания, что и обуславливает их прочностные и эластические свойства.

Таблица 1

**Упругопрочностные свойства резин
на основе бутилового регенерата**

Тип регенерата	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,4	350
БР (50)	5,7	380
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,1	320
БР (50)	5,2	380
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,7	315
БР (50)	6,2	400
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,2	300
БР (50)	6,9	395

Следует отметить, что наибольшее значение показателя условной прочности при растяжении (6,9 МПа) выявлено для вулканизата на основе БР (50), полученного при термомеханической обработке в следующих условиях: температура в экструзионной головке – 80°C и частота вращения шнека – 40 об./мин. Для композиций на основе БР (30) наибольшее значение прочности определено при условиях обработки: 80°C и частота вращения шнека – 20 об./мин. Такой характер изменения свойств может быть обусловлен различиями скоростей протекания процессов деструкции и структурирования в объеме регенерата при воздействии температуры и механической деформации.

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения состава и структуры вулканизата при взаимодействии

кислорода, уменьшения активной части вулканизационной сетки и др. Скорость теплового старения увеличивается с повышением температуры, причем закономерности в изменении скорости старения отличаются у резин различного состава [18]. В табл. 2 приведены результаты определения основных упругопрочностных свойств резин на основе бутилового регенерата после теплового старения ($120 \text{ ч} \times 100^\circ\text{C}$).

Таблица 2

**Упругопрочностные свойства резин
на основе бутилового регенерата
после теплового старения**

Тип регенерата	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,6	320
БР (50)	6,6	340
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,8	315
БР (50)	7,3	330
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,8	305
БР (50)	7,3	330
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	4,4	290
БР (50)	9,0	330

С учетом полученных результатов были рассчитаны показатели изменения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин на основе бутилового регенерата (табл. 3).

Таблица 3

**Изменение упругопрочностных свойств резин
на основе бутилового регенерата
после теплового старения**

Тип регенерата	Изменение условной прочности при растяжении S_σ , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_ϵ , %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	5,7	–8,6
БР (50)	15,8	–10,5
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	22,5	–1,6
БР (50)	40,4	–13,2
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	2,7	–3,2
БР (50)	17,7	–17,5
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	37,5	–3,3
БР (50)	30,4	–16,5

Из представленных данных видно, что при воздействии повышенной температуры в резинах на основе бутилового регенерата протекают процессы структурирования, приводящие к увеличению условной прочности при растяжении и уменьшению относительного удлинения при разрыве. Установлено, что с увеличением температуры термомеханической обработки наибольшее изменение условной прочности при растяжении происходит для вулканизатов на основе БР (30) – с 5,7% при температуре 70°C до 37,5% при температуре 80°C. В то же время наиболее существенное изменение условной прочности при растяжении (40,4%) для резин на основе БР (50) определены при температуре в экструзионной головке 70°C и частоте вращения шнека 40 об./мин. Интенсивность механического воздействия также оказывает влияние на стойкость резин на основе бутилового регенерата к тепловому старению. Увеличение частоты вращения шнека при обработке бутилового регенерата способствует получению резин, характеризующихся повышенными показателями условной прочности при растяжении после теплового старения. Следует отметить, что наибольшие изменения эластических свойств при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха определены для вулканизатов на основе БР (50). Показатель изменения относительного удлинения при разрыве для резин на основе БР (30) находится в пределах от –1,6% до –8,6%, а значение S_e для резин из БР (50) – от –10,5% до –17,5%. Полученные данные свидетельствуют о большей степени изменения структуры вулканизатов на основе БР (50) в процессе теплового старения, что может быть обусловлено образованием новых поперечных связей, а также распадом и перегруппировкой первично образующихся связей в процессе вулканизации.

Заключение. Таким образом, результаты исследования свойств эластомерных композиций, полученных на основе бутилового регенерата, подвергнутого термомеханической обработке, показали, что резины на основе БР (50) характеризуются повышенными в 1,63–2,16 раза показателями условной прочности при растяжении и в 1,09–1,32 раза показателями относительного удлинения при разрыве. При этом наибольшие значения упругопрочностных свойств резин БР (50) выявлены при наиболее интенсивных режимах термомеханической обработки (температура в экструзионной головке – 80°C и частота вращения шнека – 40 об./мин). Установленные особенности свойств вулканизатов связаны с различиями структуры пространственной сетки и природой поперечных связей, формирующихся в процессе вулканизации.

Определено, что в процессе теплового старения резины на основе регенерата, полученного при воздействии дозы облучения в 30 кГр, характеризуются меньшими изменениями показателей упругопрочностных свойств. Однако значения показателей основных прочностных характеристик резин на основе бутилового регенерата БР (50) после теплового старения выше, чем для вулканизатов на основе БР (30).

Различия в показателях упругопрочностных свойств резин и их стойкости к тепловому старению связаны со степенью деструкции эластомера, полученного при различных дозах облучения, а также с возможностью увеличения непереломности полимера в процессе термомеханического воздействия, что обуславливает получение резин с более плотной сшивкой и как следствие – повышенными прочностными и эластическими свойствами как до, так и после теплового старения.

Список литературы

1. Мирясова Ф. К. Применения радиационно-химических и ионизирующих модулей для переработки полимеров в изделия с высокими физико-химическими свойствами. Казань: Каз. гос. ун-т, 2005. 67 с.
2. Butyl Rubber Recycling Via Gamma Radiation Followed by Mechanical / S. R. Scagliusi [et al.] // SciEnvironm. 2018. Vol. 1, no. 4. P. 85–88.
3. Clegg D. V., Collyer A. A. Irradiation effects on polymers. London: Elsevier, 1991. 435 p.
4. Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste / P. Yuvaraj [et al.] // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 170. P. 446–450.
5. Fazli A., Rodrigue D. Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: A review // Journal of Composites Science. 2020. Vol. 4, no. 3. P. 103.
6. Isayev A. I., Kim S. H., Levin V. Y. Superior mechanical properties of reclaimed SBR with bimodal network // Rubber Chemistry and Technology. 1997. Vol. 70, no. 2. P. 194–201.
7. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR / A. Hejna [et al.] // Polymer Testing. 2019. Vol. 73. P. 143–151.
8. Temperature dependent amphoteric behavior of Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide towards recycling of waste rubber: A triboelectric investigation / X. Zhang [et al.] // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 213. P. 569–576.

9. Ванцова Р. Р., Макаров Т. В., Вольфсон С. И. Термостойкость резин на основе бутилового регенерата // *Каучук и резина*. 2007. № 2. С. 11.
10. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber / K. Xiang [et al.] // *Macromolecular Research*. 2013. Vol. 21, no. 1. P. 10–16.
11. Studies of carboxylated nitrile butadiene rubber/butyl reclaimed rubber (XNBR/BRR) blends for shoe soles application / A. Z. Zainal [et al.] // *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2021. Vol. 30, no. 1. P. 179–187.
12. Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технологические свойства композиций на основе бутилового регенерата // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (241). С. 5–10.
13. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
14. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
15. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds // *Acta Scientific Microbiology*. 2019. Vol. 2, no. 9. P. 160–164.
17. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // *Вестник ВГУИТ*. 2017. Т. 79, № 4. С. 185–190.
18. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.

References

1. Miryasova F. K. *Primeneniya radiatsionno-khimicheskikh i ioniziruyushchikh moduley dlya pere-rabotki polimerov v izdeliya s vysokimi fiziko-khimicheskimi svoystvami* [Application of radiation-chemical and ionizing modules for the processing of polymers into products with high physical and chemical properties]. Kazan', KGU Publ., 2005. 67 p. (In Russian).
2. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Esper F., Lugão A. B. Butyl Rubber Re-cycling Via Gamma Radiation Followed by Mechanical. *SciEnvironm*, 2018, vol. 1, no. 4, pp. 85–88.
3. Clegg D. V., Collyer A. A. *Irradiation effects on polymers*. London, Elsevier, Publ., 1991. 435 p.
4. Yuvaraj P., Rao J. R., Fathima N. N., Natchimuthu N., Mohan R. Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 170, pp. 446–450.
5. Fazli A., Rodrigue D. Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: A review. *Journal of Composites Science*, 2020, vol. 4, no. 3, p. 103.
6. Isayev A. I., Kim S. H., Levin V. Y. Superior mechanical properties of reclaimed SBR with bimodal network. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, vol. 70, no. 2, pp. 194–201.
7. Hejna A., Klein M., Saeb M. R., Formela K. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR. *Polymer Testing*, 2019, vol. 73, pp. 143–151.
8. Zhang X., Sinha T. K., Lee J., Ahn Y., Kim J. K. Temperature dependent amphoteric behavior of Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide towards recycling of waste rubber: A triboelectric investigation. *Journal of Cleaner Production*, 2019, vol. 213, pp. 569–576.
9. Vantsova R. R., Makarov T. V., Vol'fson S. I. Thermal resistance of rubbers based on butyl regenerate. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 2007, no. 2, p. 11 (In Russian).
10. Xiang K., Huang G., Zheng J., Wang X., Huang J. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber. *Macromolecular Research*, 2013, vol. 21, no. 1, pp. 10–16.
11. Zainal A. Z., Liyana M. S., Darren Kh., Salina S. S., Hanafi I. Studies of carboxylated nitrile butadiene rubber/butyl reclaimed rubber (XNBR/BRR) blends for shoe soles application. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 2021, vol. 30, no. 1, pp. 179–187.
12. Shashok Zh. S. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomer compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 1 (253), pp. 5–10 (In Russian).
13. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
14. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).

15. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds. *Acta Scientific Microbiology*, 2019, vol. 2, no. 9, pp. 160–164.
17. Shutilin Ju. F., Tihomirov S. G., Semenova Je. E., Karmanov A. V., Vlasova L. A. Optimization of the properties of radiation reclaimed material used in elastomeric roofing materials. *Vestnik VGUIT* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2017, vol. 79, no. 4, pp. 185–190 (In Russian).
18. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric material Technology]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p. (In Russian).

Информация об авторе

Шашок Жанна Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the author

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Поступила 08.04.2022