

Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах

Юрий Ф. Шутилин	¹	shurf7@mail.ru
Сергей Г. Тихомиров	¹	tikhomirov_57@mail.ru
Эльвира Е. Семенова	²	kaftpp14@mail.ru
Андрей В. Карманов	¹	andikar93@mail.ru
Лариса А. Власова	¹	vllar65@yandex.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т, 14, г. Воронеж, 394026, Россия

Реферат. Приведены результаты исследования по проблеме регенерации резин на основе бутилкаучука. Обоснованы преимущества радиационной деструкции бутиловых резин. В качестве объектов исследования выбраны диафрагмы форматоров-вулканизаторов, которые подвергались воздействию ионизирующих излучений на источнике Со60. Исследовано влияние дозы облучения на технологические свойства полученных регенератов и упруго-прочностные свойства композиций на их основе. Установлено, что обработка диафрагменных резин дозой 50, 70 кГр обеспечивает оптимальный комплекс свойств. Анализ структурных изменений, происходящих при радиационном облучении отработанных диафрагм показал, что при дозах 20–40 кГр сохраняется высокий уровень высокоэластической деформации, при этом сохраняется достаточное количество сшитых структур. При дозе облучения >40 кГр деструктант приобретает способность к вальцеванию. Изучено влияние механообработки на диафрагменные резины, подвергнутые радиационному воздействию. Выявлено, что обработка на оборудовании роторного типа снижает вязкость композиций. Выполнена процедура оптимизации составов кровельных резиновых смесей в зависимости от дозы облучения диафрагменных резин и дозировки регенерата. Регрессионная статистика и дисперсионный анализ подтвердили адекватность модели и значимость коэффициентов уравнения. Погрешность вычислений для прочности при растяжении составили 0,65%, для вязкости по Муни 1,23%. На основе разработанных регенератов изготовлены кровельные резиновые смеси и исследованы их свойства. Показано, что применение в рецептуре кровельных резин регенератов бутилкаучука с дозой 50, 70 кГр обеспечивает требуемый уровень свойств и снижает их себестоимость. Рекомендовано применение данных материалов в составе гидроизоляционных материалов для улучшения технологических свойств и снижения их себестоимости.

Ключевые слова: радиационный бутилрегенерат, эластомерные кровельные материалы

Optimization of the properties of radiation regenerate used in elastomeric roofing materials

Yurii F. Shutilin	¹	shurf7@mail.ru
Sergei G. Tikhomirov	¹	tikhomirov_57@mail.ru
Elvira E. Semenova	²	kaftpp14@mail.ru
Andrei V. Karmanov	¹	andikar93@mail.ru
Larisa A. Vlasova	¹	vllar65@yandex.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

² Voronezh state technical university, Moscow Av., 14 Voronezh, 394026, Russia

Summary. The results of research on the problem of regeneration of rubbers based on butyl rubber are presented. The advantages of radiation destruction of butyl rubbers are substantiated. The diaphragms of the vulcanizer formers, which were exposed to ionizing radiation at the Co60 source, were chosen as the objects of the study. The effect of the irradiation dose on the technological properties of the recovered regenerates and the elasto-strength properties of the compositions based on them was studied. It is established that the treatment of diaphragm rubbers with a dose of 50, 70 kGy provides an optimal set of properties. An analysis of the structural changes that occur during irradiation of spent diaphragms showed that at high doses of 20-40 kGy a high level of high-elastic deformation remains, while a sufficient number of crosslinked structures remain. At an irradiation dose > 40 kGy, the destructant acquires the ability to roll. The effect of machining on diaphragm rubbers subjected to radiation exposure has been studied. It was found that processing on rotor-type equipment reduces the viscosity of the compositions. The procedure for optimizing the composition of roofing rubber compounds was performed depending on the irradiation dose of diaphragm rubbers and the dosage of the regenerate. Regression statistics and variance analysis confirmed the adequacy of the model and the significance of the coefficients of the equation. The error in the calculations for the tensile strength was 0.65%, for the MI viscosity, 1.23%. On the basis of the developed regenerants, roofing rubber compounds were made and their properties were investigated. It is shown that the use of butyl rubber regenerants in a recipe of roofing rubbers with a dose of 50, 70 kGy provides the required level of properties and reduces their cost price. It is recommended to use these materials in the composition of hydro-insulating materials to improve technological properties and reduce their cost.

Keywords: radiation butyl regenerate, elastomeric roofing materials

Для цитирования

Шутилин Ю.Ф., Тихомиров С.Г., Семенова Э.Е., Карманов А.В., Власова Л.А. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 4. С. 185–190. doi:10.20914/2310-1202-2017-4-185-190

For citation

Shutilin Yu.F., Tikhomirov S.G., Semenova E.E., Karmanov A.V., Vlasova L.A. Optimization of the properties of radiation regenerate used in elastomeric roofing materials. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 4. pp. 185–190. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-4-185-190

Введение

Проблема утилизации отходов полимеров является актуальной с точки зрения экологической целесообразности и экономии материальных ресурсов, несмотря на совершенствование технологии производства новых изделий. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что к моменту утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных качеств сам полимерный материал претерпевает весьма незначительные структурные изменения, что обуславливает возможность и его вторичной переработки [1–2]. Наиболее распространенным методом, позволяющим частично перерабатывать и использовать вышедшую из эксплуатации резину, является регенерация [3–4]. Использование регенерата в резиновых смесях представляет большой интерес для резиновой промышленности [5–6]. Это, прежде всего, касается утилизации отработанных шин, а также резиновых изделий, применяемых при их производстве – диафрагменных и варочных камер на основе бутилкаучука (БК). Учитывая, что объемы отработанных диафрагменных и варочных камер по России составляют в год 1500–2000 тонн, а стоимость БК выше стоимости обычных диеновых каучуков, частичная или полная замена его в резинах регенератом может дать существенный экономический эффект [7–10].

Цель работы – исследование влияния условий получения бутилрегенерата на его свойства и выявление возможности использования радиационного бутилового регенерата в эластомерных рулонных кровельных материалах.

Материалы и методы

В рецептуре кровельных материалов использовали бутиловый регенерат, полученный путем обработки ионизирующим излучением отработанных диафрагм форматора-вулканизатора радиационной установке – источнике Со60 дозами 20–100 кГр. Преимуществом данного способа получения регенерата является сокращение производственных операций по предварительному тщательному измельчению резины.

При проведении эксперимента использовалась модельная рецептура для изготовления рулонных кровельных материалов на основе этиленпропиленового каучука. В данном рецепте используется эффективная серная вулканизирующая система с комбинацией ускорителей тетраметилтиурамдисульфида и меркаптобензотиазола. С целью обеспечения удовлетворительных технологических свойств в состав резин вводили

малоактивный технический углерод П-803 и комбинацию мягчителей – стирольно-инденовой смолы и вазелина технического. Эталонную резиновую смесь на основе этиленпропиленового каучука модифицировали путем введения радиационного бутилрегенерата в количестве 20, 60, 100 мас. ч. на 100 мас. ч полимерной основы. Резиновую смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Для оценки поведения исследуемых продуктов в резиновых смесях и их влияния на свойства резин использовали комплекс стандартных исследований, предназначенных для испытаний резиновых смесей и их вулканизатов.

Результаты и обсуждение

На первом этапе проведены исследования пласто-эластических свойств регенератов, полученных при разных дозах облучения. Качество регенератов, полученных путем облучения на гамма-источнике дозами 20, 40, 50, 70 и 100 кГр оценивали по показателю вязкости по Муни. Радиационные регенераты подвергали дополнительной механообработке в пластикодере Брабендер, где фиксировали крутящий момент, характеризующий реологические свойства образцов. Для оценки влияния дополнительной механообработки в пластикодере Брабендер, использовали коэффициент снижения вязкости по Муни λ_M . Установлено, что дополнительная механообработка образцов, полученных при малых дозах облучения (до 40 кГр) способствует снижению вязкости по Муни в ~ 2 раза, при средних 50–70 кГр $\sim 1,7$, при больших дозах облучения \sim в 1,5 раза. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Следует отметить, что образец облученный дозой 20 кГр по внешнему виду практически не отличался от исходной диафрагменной резины и представлял собой эластичный, жесткий материал. При обработке на вальцах данного образца, установлены его неудовлетворительные технологические свойства, поэтому для дальнейших исследований этот образец был исключен.

На основе данных сопротивления регенерата механическим воздействиям в ходе обработки на пластикодере Брабендер установлено снижение крутящего момента в течение 5 мин (рисунок 1). Установлено, что без дополнительной механообработки не удастся достичь показателей вязкости регенерата, удовлетворяющих условиям переработки в технологических процессах изготовления эластомерных изделий.

Таблица 1.

Изменение вязкости по Муни в ходе механообработки образцов регенерата бутилкаучука

Table 1.

Change in Mooney viscosity during mechanical treatment of samples of butyl rubber regenerate

Образец Sample	До механообработки Before machining	После механообработки After machining	λ_M
40 кГр	164	82	1,99–2,00
50 кГр	132	75	1,68–1,76
70 кГр	112	64	1,71–1,75
100 кГр	85	55	1,55–1,63

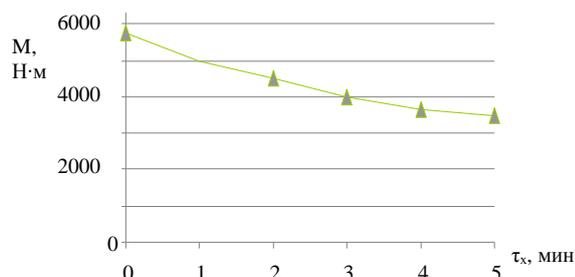


Рисунок 1. Изменение крутящего момента от времени механического воздействия в камере пластикодера Брабендер на регенераты с дозой облучения – 40 кГр

Figure 1. Change in torque from the time of mechanical action in the chamber of the Brabender plasticizer on regenerates with a radiation dose of 40 kGy

При проведении эксперимента использовалась резиновая смесь на основе этиленпропиленового каучука (таблица 2). Изменяя соотношение регенерата от 20 до 100 массовых частей, проводили изучение технологических и физико-механических показателей вулканизатов. Для сравнения технологических свойств использовали эталонную резиновую смесь без регенерата.

Таблица 2.

Рецепты опытных резиновых смесей

Table 2.

Recipes of experimental rubber compounds

Наименование компонентов Components	Эталон Standard	Опытные образцы и дозировки добавок, мас. ч. Experimental samples and dosages of additives, parts by weight, pph					
		регенерат БК, 50 кГр regenerate BR, 50 kGy			регенерат БК, 70 кГр regenerate BR, 70 kGy		
		20	60	100	20	60	100
Этиленпропиленовый каучук Ethylene-Propylene Rubber	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Компоненты по рецепту Components by prescription	69,3	69,3	69,3	69,3	69,3	69,3	69,3
Бутиловый регенерат: Butyl regenerate:							
50 кГр 50 kGy	–	20	60	100	–	–	–
70 кГр 50 kGy	–	–	–	–	20	60	100
Итого Total	169,3	186,3	226,3	266,3	186,3	226,3	266,3

В ходе изготовления композиций отмечено, что при небольших дозировках регенерата БК затруднений при смешении не наблюдалось. Резиновые смеси, содержащие регенерат БК (50 кГр) по внешнему виду отличались от эталона: на поверхности появлялась шероховатость, смеси характеризовались большей усадкой. Образцы с регенератом БК (70 кГр) были близки по технологическим свойствам к эталону и характеризовались лучшими свойствами, чем регенерат БК (50 кГр). Следует отметить, что при повышенных дозировках (100 мас. ч) качество обработки на вальцах ухудшалось, что потребовало дополни-

тельных технологических приемов обработки на вальцах и увеличение цикла смешения.

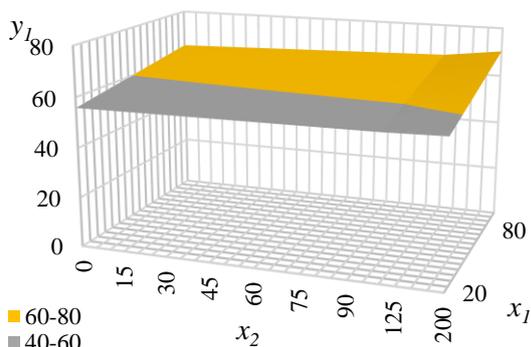
Для использования бутилового регенерата в промышленных рецептурах резин требуется определить оптимальные его дозировки в рецептуре резиновых смесей для получения материалов с улучшенным комплексом свойств.

При решении задачи оптимизации в качестве факторов выбраны: x_1 – доза облучения регенерата (50, 70 кГр) и x_2 – дозировка бутилового регенерата в кровельных композициях – 20, 100 мас. ч. Параметрами оптимизации выбраны вязкость по Муни (y_1) и прочность при растяжении (y_2) в кровельной композиции (рисунок 2).

В ходе расчетов по выбранному плану получены уравнение регрессии:

для прочности при растяжении:

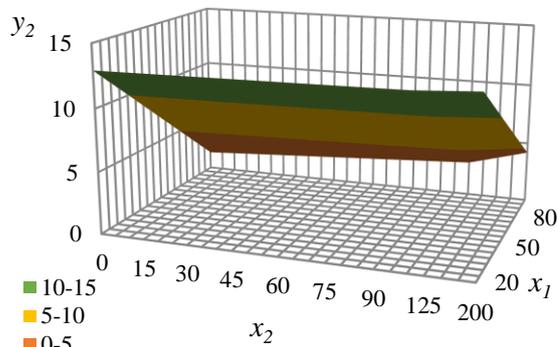
$$y_1 = 15,275 - 0,135x_1 + 0,00875x_2$$



(a)

для вязкости по Муни:

$$y_2 = 52,625 + 0,125x_1 + 0,01875x_2$$



(b)

Рисунок 2. Зависимости изменения вязкости по Муни (а) и условной прочности при растяжении (б) от вида и содержания регенерата в кровельной резиновой смеси

Figure 2. Dependences of the change in Mooney viscosity (a) and conditional tensile strength (b) on the type and content of the regenerate in the roofing rubber compound

Регрессионная статистика и дисперсионный анализ подтвердили адекватность модели (по критерию Фишера), значимость коэффициентов уравнения. Погрешность вычислений для прочности при растяжении составили 0,65%, для вязкости по Муни 1,23%.

При расширенных испытаниях кровельных резин установлено, что введение регенерата

(70 кГр) приводит к увеличению вязкости резиновых смесей (рисунок 3, а), времени начала вулканизации (τ_S). Время достижения оптимума вулканизации (τ_{90}) опытных образцов, общая скорость вулканизации близки к показателю эталонного образца (рисунок 3, б).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3. Зависимости вязкости по Муни (а), скорости вулканизации (б), прочности при растяжении (в) от содержания регенерата (70 кГр) в кровельной резиновой смеси

Figure 3. Dependences of the Mooney viscosity (a), vulcanization rate (б), tensile strength (в) on the content of regenerate (70 kGy) in the roofing rubber compound

Результаты физико-механических испытаний показывают некоторое снижение модулей и условной прочности при растяжении (рисунок 3, с). Показатели относительного удлинения и твердость по Шору А значительно превышают значения эталонной резины. Показатели эластичности несколько ниже по сравнению с показателем эталонной резины.

Заключение

Исследования влияния дозы облучения на технологические свойства полученных регенератов и упруго-прочностные свойства композиций на их основе показали, что обработка диафрагменных резин дозой 50, 70 кГр обеспечивает

оптимальный комплекс свойств. В ходе изучения влияния термо-механообработки на диафрагменные резины, подвергнутые радиационному воздействию выявлено, что дополнительная механообработка на оборудовании роторного типа минут снижает вязкость композиций. Показано, что применение в рецептуре кровельных резин и регенератов бутилкаучука с дозой 50, 70 кГр обеспечивает требуемый уровень свойств и снижает их себестоимость.

Использование математической модели позволяет спрогнозировать технологические свойства и прочностные свойства изделий в зависимости от типа выбранного регенерата и дозы облучения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Хакимуллин Ю.Н., Вагизова Р.Р., Степанов П.А. Возможности использования радиационного регенерата бутилкаучука в строительстве // Клеи, герметики и технологии. 2007. № 10. С. 21–24.
- 2 Шутилин Ю.Ф., Провольнев С.А., Корнеева О.С., Карманова О.В. и др. Об изменении молекулярной массы полиизопренов при их структурировании // Каучук и резина. 2007. № 4. С. 42.
- 3 Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В., Серегин Д.Н. Сырье и рецептуростроение в производстве эластомеров: учеб. пособие. Воронеж: ВГТА, 2009. 240 с.
- 4 Sripornsawat B., Saiwari S., Pichaiyut S., Nakason C. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester // European Polymer Journal. 2016. № 85. P. 279–297.
- 5 Mangili I., Lasagni M., Anzano M., Collina E. et al. Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods // Polymer Degradation and Stability. 2015. № 121. P. 369–377.
- 6 Telnova A.V., Zavyalova N.V., Khokhlova Yu. A., Sitnikova N.P. et al. Radiation degradation of spent butylrubbers // Radiation Physics and Chemistry. 2002. № 63. P. 245–248.
- 7 Molanorouzi M., Mohaved S.O. Reclaiming waste tire rubber by an irradiation technique // Polymer Degradation and Stability. 2016. № 128. P.115–125.
- 8 Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Андреев А.М., Шалдыбина М.Е. Использование радиационного регенерата изношенных диафрагм из бутилкаучука для получения гидроизоляционного кровельного материала на основе этиленпропиленового эластомера и полиэтилена // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 9. С. 341–344.
- 9 Yuan J., Emura K., Farnham C. Potential for Application of Retroreflective Materials instead of Highly Reflective Materials for Urban Heat Island Mitigation // Urban Studies Research. 2016.
- 10 Sharma M. et al. Evaluation of thermochromic elastomeric roof coatings for low-slope roofs // Energy and Buildings. 2017. V. 155. P. 459–466.

REFERENCES

- 1 Khakimullin Yu. N., Vagizova R.R., Stepanov P.A. Possibilities of using radiation regenerate of butyl rubber in construction. *Klei, germetiki, tekhnologii* [Glues, sealants and technologies] 2007. no. 10. pp. 21–24. (in Russian).
- 2 Shutilin Yu. F., Provolnev S.A., Korneeva O.S., Karmanova O.V. et al. On the Change in the Molecular Weight of Polyisoprenes in Their Structuring. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber]. 2007. no. 4. pp. 42 (in Russian).
- 3 Osohnik I.A., Shutilin Yu. F., Karmanova O.V. Seregin, D.N. Syr'e i retsepturostroenie v proizvodstve elastomerov [Raw materials and recipe-building in the production of elastomers] Voronezh, VGTA, 2009. 240 p. (in Russian).
- 4 Sripornsawat B., Saiwari S., Pichaiyut S., Nakason C. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester. *European Polymer Journal*. 2016. no. 85. pp. 279–297.
- 5 Mangili I., Lasagni M., Anzano M., Collina E. et al. Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods. *Polymer Degradation and Stability*. 2015. no. 121. pp. 369–377.
- 6 Telnova A.V., Zavyalova N.V., Khokhlova Yu. A., Sitnikova N.P. et al. Radiation degradation of spent butylrubbers. *Radiation Physics and Chemistry*. 2002. no. 63. pp. 245–248.
- 7 Molanorouzi M., Mohaved S.O. Reclaiming waste tire rubber by an irradiation technique. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. no. 128. pp. 115–125.
- 8 Wolfson S.I., Okhotina N.A., Andreev A.M., Shaldybina M. E. The use of a radioactive regenerate of worn out dia-fragments from butyl rubber for the production of water-proofing roofing materials based on ethylene-propylene elastomer and polyethylene. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan technological University] 2010. no. 9. pp. 341–344. (in Russian).
- 9 Yuan J., Emura K., Farnham C. Potential for Application of Retroreflective Materials instead of Highly Reflective Materials for Urban Heat Island Mitigation. *Urban Studies Research*. 2016.
- 10 Sharma M. et al. Evaluation of thermochromic elastomeric roof coatings for low-slope roofs. *Energy and Buildings*. 2017. vol. 155. pp. 459–466.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Юрий Ф. Шутилин д.т.н., профессор, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, shurf7@mail.ru

Сергей Г. Тихомиров д.т.н., профессор, кафедра информационных и управляющих систем, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, tikhomirov_57@mail.ru

Эльвира Е. Семенова к.т.н., доцент, кафедра проектирования зданий и сооружений, Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т, 14, г. Воронеж, Россия, kaftpp14@mail.ru

Андрей В. Карманов студент, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, andikar93@mail.ru

Лариса А. Власова к.т.н., доцент, кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронеж. гос. ун-т. инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, vllar65@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 12.09.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 17.11.2017

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Yurii F. Shutilin Dr. Sci. (Engin.), professor, chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, shurf7@mail.ru

Sergei G. Tikhomirov Dr. Sci. (Engin.), professor, information and control systems department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, tikhomirov_57@mail.ru

Elvira E. Semenova Dr. Sci. (Engin.), associate professor, design of buildings and Structures department, Voronezh state technical university, Moscow Av., 14 Voronezh, Russia, kaftpp14@mail.ru

Andrei V. Karmanov student, chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, andikar93@mail.ru

Larisa A. Vlasova Dr. Sci. (Engin.), docent, technology of organic synthesis and macromolecular compounds department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia, vllar65@yandex.ru

CONTRIBUTION

All authors equally participated in writing the manuscript and responsible for the plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 9.12.2017

ACCEPTED 11.17.2017