

Введение До сих пор основным мягчителем шинных резиновых смесей является ароматическое нефтяное масло ПН-6, являющееся продуктом экстракции тяжелых нефтяных остатков. В недалеком будущем масло ПН-6 станет дефицитным из-за перехода нефтеперерабатывающей промышленности с экстрактивных процессов очистки преимущественно на гидрогенизационные. Примером может явиться самый новый нефтеперерабатывающий комплекс в России ОАО «Танеко» (Татарстан). По этой причине необходимо проводить работы по поиску замены масла ПН-6 на новый мягчитель, более экологически чистый и доступный. Одним из вариантов такой замены является новый мягчитель РО, полученный путем низкотемпературного пиролиза отходов шинных резин в присутствии фракции α – олефинов C28 и выше [1]. Было установлено [2], что мягчитель РО в резиновых смесях на основе СКИ-3 одновременно проявляет свойства пластифицирующего и совулканизирующего агента, что наряду с меньшим содержанием ароматики и более высокой температурой вспышки делает его весьма привлекательным. Единственным препятствием для широкого использования мягчителя РО в шинной промышленности является необходимость использования при его производстве α – олефинов C28 и выше, так как выход этой фракции на ОАО «Нижнекамскнефтехим» невелик и его не хватает для обеспечения потребности ОАО «Нижнекамскшина». Поэтому был разработан новый мягчитель КУБ-ПМ, который также получается низкотемпературным пиролизом шинных резиновых отходов, но уже без использования α – олефинов [3-5]. Новый мягчитель имеет плотность 930 кг/м³, кинематическую вязкость при 100^oC 3,29 мм²/с, температуры вспышки 115^oC и застывания минус 20^oC, содержание летучих веществ при 150 ^oC 0,9% мас., зольность 0,04 % мас., среднюю молекулярную массу 350 г/моль. В состав мягчителя входят следующие углеводороды, % масс: парафиновые 5,9; нафтеновые 29,2; ароматические 54,3; олефиновые 10,6. Мягчитель КУБ-ПМ в отличие от масла ПН-6 отличается более высоким содержанием нафтеновой фракции, пониженным на 30% содержанием ароматики и наличием олефиновых соединений. Экспериментальная часть В данной работе было исследовано влияние нового мягчителя КУБ-ПМ на плотность химического сшивания наполненных серных резин на основе СКИ-3, СКД II, ДССК-30 и релаксацию сажекаучуковых структур в них. Серные вулканизаты были получены из стандартных резиновых саженаполненных смесей при стандартных температурно-временных условиях вулканизации. Оценка величины молекулярной массы между узлами химической сетки (M_c) осуществлялась из данных по величине равновесного набухания. Релаксационные свойства вулканизатов изучали на релаксметре одноосного растяжения при $\epsilon = 50\%$ и температуре 25^oC. На рис. 1 приведена зависимость величины M_c от дозировки мягчителя КУБ-ПМ и масла ПН-6 в серных вулканизатах из СКИ-3. Из рис. 1 видно, что с увеличением дозировки мягчителя

КУБ-ПМ плотность химической сетки растет и при дозировке 10 мас.ч. она выше, чем в случае вулканизата с маслом ПН-6. Аналогичная картина наблюдается и в случаях серных вулканизатов из СКД и ДССК-30, за исключением того, что более высокая плотность сшивания вулканизатов с КУБ-ПМ наблюдается уже при дозировках 5,0 масс. частей. Данные факты мы связываем с наличием олефиновой фракции в КУБ-ПМ, которая содержится в олигомерной части мягчителя, появившейся в результате пиролиза отработанных шин. Масло ПН-6Ш не участвует в процессе сшивания макромолекул, поэтому плотность сшивки или не меняется, начиная с 1,0 мас.ч., как в случае СКИ-3 (рис.1), или же даже уменьшается в серных вулканизатах из СКД и ДССК-30. В работе [2] мы установили, что при использовании мягчителя РО, полученного из шинных отходов, в релаксационном спектре серного вулканизата из СКИ-3 появляется вклад составляющей падения напряжения, вызванной образованием более мелких сажекаучуковых структур, чем в случае введения масла ПН-6. Появление этих структур мы связали с лучшей термодинамической совместимостью мягчителя РО с шинными каучуками, нежели у масла ПН-6. Мягчитель КУБ-ПМ также получен из продуктов пиролиза отработанных шин, поэтому можно предположить его хорошую совместимость с СКИ-3, СКД, ДССК-30. Данные каучуки входят в состав протекторов грузовых шин или по отдельности в разные детали легковых и грузовых шин. Рис. 1 – Зависимость молекулярной масса отрезка цепи между соседними узлами сшивки от содержания мягчителей в рецептуре на основе изопренового каучука (растворитель гексан) Рис. 2 – Зависимость доли процесса релаксации с временами от 35000 до 50000с, отвечающих за релаксацию сажекаучуковых структур в вулканизате бутадиенового каучука от содержания мягчителей На рис. 2 приведены зависимости величины вклада в падение напряжения при одноосной деформации растяжения появившихся, при введении разных мягчителей, мелких сажекаучуковых структур в серном вулканизате бутадиенового каучука. Мы видим, что наше предположение подтверждается и при дозировке 10 мас. ч. доля вклада этих структур в падение напряжения в вулканизате с КУБ-ПМ почти в два раза выше, чем при использовании масла ПН-6. Не исключено, что рост вклада данных структур в падение напряжения связан не только с ростом их числа, но и с увеличением их подвижности (рис.3). На рис. 3 показана зависимость величины константы скорости падения напряжения k_i , связанной с появлением мелких сажекаучуковых структур, от величины дозировки разных мягчителей. Рис. 3 – Зависимость величины константы скорости падения напряжения k_i , связанной с появлением мелких сажекаучуковых структур, от содержания мягчителей Очевидно, что с ростом дозировки мягчителя КУБ-ПМ константа скорости падения напряжения k_i закономерно растет. В своей работе [6] Бартенев показал, что объем релаксирующей кинетической единицы ω_i пропорционален времени релаксации t_i : $\omega_i \approx t_i = 6/5$. В свою очередь время

релаксации t_i тем меньше, чем больше константа скорости релаксации k_i . Таким образом, рост константы скорости релаксации (рис. 3) связан с уменьшением размеров релаксирующих сажекаучуков структур при увеличении дозировки мягчителя КУБ-ПМ, что и обуславливает увеличение их подвижности. Отсюда, можно заключить, что новый мягчитель КУБ-ПМ в сравнении с маслом ПН-6 обладает лучшей совместимостью с диеновыми каучуками и оказывает на них более глубокое пластифицирующее действие. Это подтверждается прямыми измерениями пластичности резиновых смесей, содержащих вместо масла ПН-6 мягчитель КУБ-ПМ (рис. 4). Из рисунка 4 видно, что вплоть до дозировок 12,0 мас.ч. значение математического ожидания пластичности для смесей с маслом ПН-6 находится в границах доверительного интервала по пластичности резиновой смеси без мягчителя (затемнённая область). Рис. 4 – Зависимость пластичности резиновых смесей на основе полибутадиена от содержания мягчителей. Исключением является дозировка 3,0 мас.ч., при которой пластичность даже несколько снизилась. При замене масла ПН-6 на мягчитель КУБ-ПМ при дозировках 1,0 , 5,0 мас. ч. математическое ожидание пластичности также находится на уровне значения пластичности резиновой смеси без мягчителя, хотя и заметна тенденция более высоких значений пластичности в сравнении с маслом ПН-6. Значимый рост пластичности при замене масла ПН-6 на мягчитель КУБ-ПН начинает наблюдаться при дозировках 7,0 и более масс. частей. Выводы Подводя общий итог вышеприведенным данным, можно отметить перспективность нового мягчителя КУБ-ПМ и необходимость более обширных исследований по замене им традиционного масла ПН-6.