

Т. Б. Мингалиев, О. А. Коробейникова, В. П. Дорожкин

ВЛИЯНИЕ МЯГЧИТЕЛЯ НА ЭТАСТИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУЛКАНИЗАТОВ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Ключевые слова: 1,4-цис полиизопрен, термодеструкция, резиновые смеси, релаксация.

В работе показано влияние нового мягчителя резиновых смесей на структуру и свойства вулканизатов диеновых каучуков. Установлено, 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.

Keywords: 1,4-cis polyisoprene, thermal degradation, rubber stock, relaxation.

The paper shows the influence of the new softener for rubber mixtures on the structure and properties of vulcanized diene rubbers. It is established that the new softener KUB-PM compared to PN-6 oil has better compatibility with diene rubbers and provides them a better plasticizing effect.

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 C_{28} 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 C_{28} 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°C 3,29 мм²/с, температуры вспышки 115°C и застывания минус 2°C, содержание летучих веществ при 150 °C 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 сажкаучуковых структур в них. Серные вулканизаты были получены из стандартных резиновых сажкаучуковых 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°C.

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 мас. 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 сажкаучуковых 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.

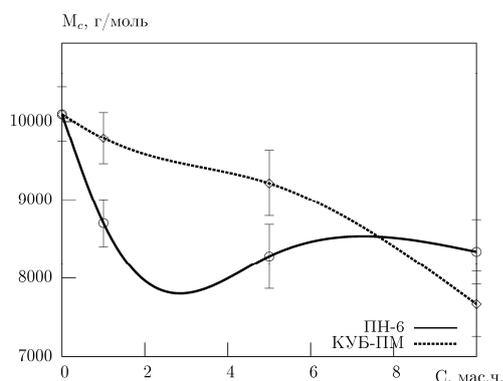


Рис. 1 – Зависимость молекулярной масса отрезка цепи между соседними узлами сшивки от содержания мягчителей в рецептуре на основе изопренового каучука (растворитель гексан)

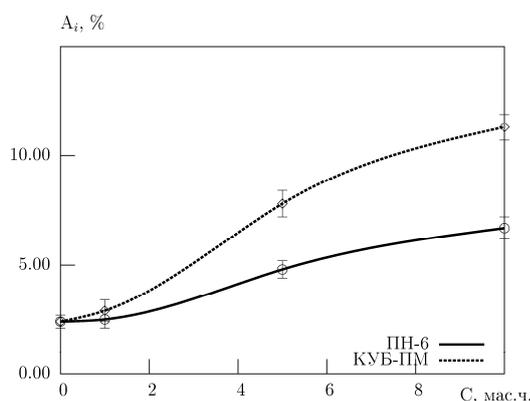


Рис. 2 – Зависимость доли процесса релаксации с временами от 35000 до 50000с, отвечающих за релаксацию сажекаучуковых структур в вулканизате бутадиенового каучука от содержания мягчителей

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.

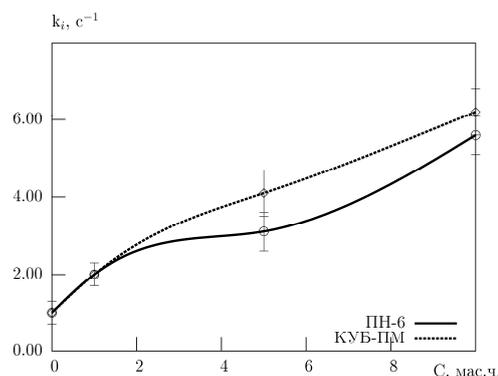


Рис. 3 – Зависимость величины константы скорости падения напряжения k_i , связанной с появлением мелких сажекаучуковых структур, от содержания мягчителей

Очевидно, что с ростом дозировки мягчителя КУБ-ПМ константа скорости падения напряжения k_i закономерно растет. В своей работе [6] Бартнев показал, что объем релаксирующей кинетической единицы ω_i пропорционален времени релаксации τ_i : $\omega_i \approx \tau_i = 6/5$. В свою очередь время релаксации τ_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 дозровок 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).

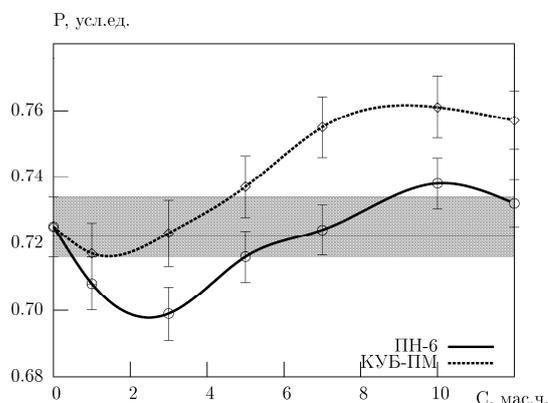


Рис. 4 – Зависимость пластичности резиновых смесей на основе полибутадиена от содержания мягчителей

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.

Литература

1. Минигалиев, Т.Б. Способы получения мягчителя резиновой смеси. Пат. 2220985 России / Т.Б. Минигалиев, В.П.

Дорожкин, Р.М. Хусаинова. Заявл. 2002.06.28; Опубл. 2004.01.10. – БИ. - №1.

2. Ильясов, Р.С. Влияние мягчителя РО на релаксационные и термомеханические характеристики резиновых смесей и резин/ Р.С. Ильясов, В.П. Дорожкин, Т.Б. Минигалиев// Каучук и резина. – 2006. - №3. – с.27-30.

3. Минигалиев, Т.Б. Способ получения мягчителя резиновой смеси. Пат. 2325410 России/ Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, О.А. Сухова. Заявл. 2006.10.20; Опубл. 2008.05.27. – БИ. - №15.

4. Коробейникова О.А., Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Моделирование процесса пиролиза резин на основе нейросетей/ О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2010. – № 11. – С. 195-201.

5. Коробейникова О.А., Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Структура резин на основе изопренового каучука / О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2011. – № 16. – С. 126-128.

6. Бартнев, Г.М. Релаксационные явления в каучукоподобных полимерах при малых деформациях / Г.М. Бартнев, А.М. Кучерский // Высокомолек. соед., серия А. – 1970. – т.12. - №4. – с.794 - 801

© **Т. Б. Минигалиев** – доц. каф. химической технологии НХТИ КНИТУ, minigaliev.tb@gmail.com; **О. А. Коробейникова** – асп. той же кафедры; **В. П. Дорожкин** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии НХТИ КНИТУ.