

УДК 678.049

А. В. Лешкевич¹, Ж. С. Шашок¹, П. Д. Гурин²¹Белорусский государственный технологический университет²ИООО «ДВЧ-Менеджмент»**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ
НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

В настоящее время в качестве пластификаторов в резиновой промышленности находят широкое применение нефтяные масла, самыми распространенными из которых являются – ПН-6 и И-20. Однако в связи с недостатком нефтепродуктов, большое внимание уделяется переработке отработанного масла, с целью дальнейшего использования продуктов на его основе в промышленности. В связи с этим было исследовано влияние продуктов переработки отработанного машинного масла (ДВЧ-1 и ДВЧ-2) в сравнении с промышленными маслами на технологические свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового, маслонеполненного бутадиен-стирольного и этилен-пропиленового каучуков. Исследуемые пластификаторы производства ИООО «ДВЧ-Менеджмент» (ДВЧ-1 и ДВЧ-2) представляют смесь углеводородов C₁₆–C₂₀ и различаются между собой содержанием линейных и разветвленных парафинов.

Определены пласто-эластические и вулканизационные свойства резиновых смесей с различными пластификаторами. Установление пласто-эластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76, а исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84. Установлена взаимосвязь исследуемых свойств резиновых смесей с типом и количественным содержанием применяемого пластификатора.

Ключевые слова: каучук, пластификатор, вязкость по Муни, кинетика вулканизации, резиновая смесь, релаксация напряжений.

A. V. Leshkevich¹, Zh. S. Shashok¹, P. D. Gurin²¹Belarusian State Technological University²IOOO “DVCH-Menedzhment”**PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH PLASTICIZERS
BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS**

Currently, as plasticizers in the rubber industry are widely used petroleum oils, the most common of which are: PO-6 and I-20. Due to lack of oil, much attention is paid to the recycling of waste oils. The aim of the recycling is further use of the products in the industry. In this context, the influence of the products of recycling waste engine oil (DVCH-1 and DVCH-2) in comparison with industrial oils on the technological properties of unfilled elastomeric compositions was investigated. The elastomeric compositions were based on poly isoprene, oil-filled styrene-butadiene and ethylene-propylene rubbers. The plasticizers were manufactured by IOOO “DVCH-Menedzhment”. They were a mixture of hydrocarbons, C₁₆–C₂₀ and differ from each other in the content of linear and branched paraffins.

Plastic-elastic and vulcanization properties of rubber compounds with different plasticizers were defined. Plastic-elastic properties of rubber compounds on the shear disk viscometer MV2000 in accordance with GOST 10722–76 was carried out. Kinetics of vulcanization on the rheometer ODR2000 according to GOST 12535–84 was defined. The correlation of the investigated properties of rubber compounds with the type and quantitative content of the used plasticizer was given.

Key words: the rubber, the plasticizer, the Mooney viscosity, the kinetics of vulcanization, the rubber mixture, relaxation voltage.

Введение. Одним из методов модификации полимеров является пластификация. Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ – пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимеры с целью повышения их пла-

стичности или эластичности при переработке и эксплуатации [1–2].

В настоящее время в качестве пластификаторов в резиновой промышленности находят широкое применение нефтяные масла, самыми распространенными из которых являются – ПН-6 и И-20. Однако в связи с недостатком нефтепродуктов, большое внимание уделяется

переработке отработанного масла, с целью дальнейшего использования продуктов на его основе в промышленности.

Автомобильное масло играет огромную роль в работе двигателя автомобиля, и проводить его замену необходимо регулярно. Однако отработанное масло как продукт химического производства имеет огромный потенциал к загрязнению окружающей среды [3].

В процессе эксплуатации происходит накопление продуктов окисления и примесей в масле, загрязнение, снижающие качество смазочного материала. Поскольку масла являются очень ценным сырьем, отработанные масла собираются и подвергаются регенерации для его сохранения и дальнейшего использования [4].

В Республике Беларусь действует предприятие ИООО «ДВЧ-Менеджмент», основным направлением которого является сбор и переработка машинного масла. Особенности системы сбора и хранения отработанных и некондиционных нефтепродуктов позволяют обеспечивать стабильное качество конечной продукции. В первую очередь, еще на стадии сбора сырья от поставщиков масло делится на группы в зависимости от происхождения и транспортируется на производственную базу «ДВЧ-Менеджмент» в отсеках масловозов раздельно. По прибытии на базу масла подвергаются анализу на основные свойства и по результатам испытаний разделяются на категории.

Промежуточное хранение осуществляется в резервуарах объемом 60 м³. После установления свойства нефтепродуктов в заполненных резервуарах сырье переносится в резервуары 1000 м³, где происходит окончательное выравнивание свойств сырья. Затем сырье направляется в основной цех переработки, в котором производится физико-химическая очистка нефтепродуктов. Технология очистки заключается в удалении подавляющего большинства металлов, воды и легколетучих углеводородов, входящих в состав отработанных нефтепродуктов. Таким образом, основную часть продукта составляют базовые масла, которые отличаются в зависимости от типа исходного сырья. Данная технология позволяет получать продукт, который характеризуется высокой стабильностью по свойствам.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния продуктов переработки отработанного машинного масла (ДВЧ-1, ДВЧ-2) в сравнении с промышленными маслами (И-20 и ПН-6) на технологические свойства эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового (СКИ-3), маслонеполненного бутадиен-стирольного (СКМС-30АРКМ-15) и этилен-пропиленового (СКЭПТ) каучуков.

Исследуемые пластификаторы производства ИООО «ДВЧ-Менеджмент» представляют смесь углеводородов C₁₆–C₂₀ (ТУ ВУ 690656219.003-2014). Процесс очистки масел включает в себя несколько стадий: удаление присадок путем физико-химической очистки, отделение основной части эмульгированной воды; полное удаление воды и легколетучих фракций; фильтрация продукта.

Регенерированная смесь углеводородов, поставляемая в качестве пластификатора, имеет физико-химические характеристики, представленные в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики исследуемого пластификатора

Свойства	Показатель
Температура вспышки, °С	Не ниже 190
Содержание механических примесей с размером частиц не более 1 мкм, %	0,02
Содержание воды, ppm	Не более 250
Содержание серы, %	Не более 0,6
Температура потери текучести, °С	Не выше –21
Кинематическая вязкость при 40°С, сСт	25–40
Плотность при 20°С, г/см ³	0,85–0,90

Исследуемые пластификаторы ДВЧ-1 и ДВЧ-2 отличаются между собой содержанием линейных и разветвленных парафинов. Все добавки вводились в эластомерные матрицы в дозировках 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась резиновая смесь, не содержащая пластификаторы.

Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76 [4], а исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84 [5].

Показатель вязкости резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, а также определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [6]. На рис. 1–3 представлены зависимости вязкости по Муни резиновых смесей от дозировки введенных пластификаторов.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКЭПТ показало, что введение исследуемого пластификатора ДВЧ-1 оказывает более значительное влияние на вязкость по Муни, по сравнению с эластомерными

композициями, не содержащими пластификаторов. Так, вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКЭПТ, не содержащей пластификаторов, составляет 15,7 и 75,0 усл. ед. Муни, а при введении 2,5 мас. ч. ДВЧ-1 – 7,6 и 61,6 усл. ед. Муни соответственно.

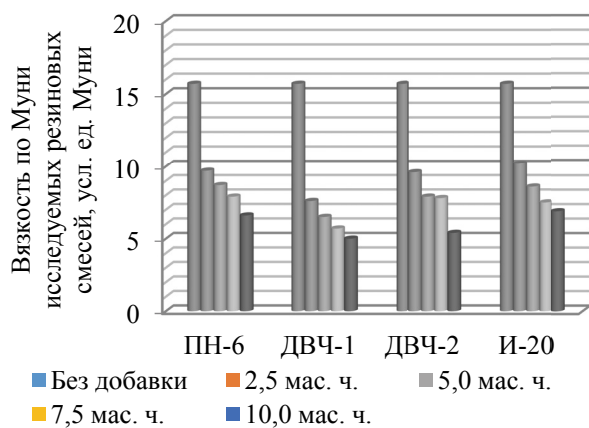


Рис. 1. Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3

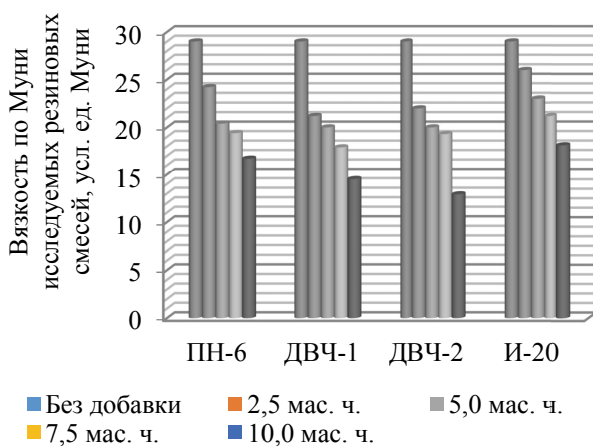


Рис. 2. Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15

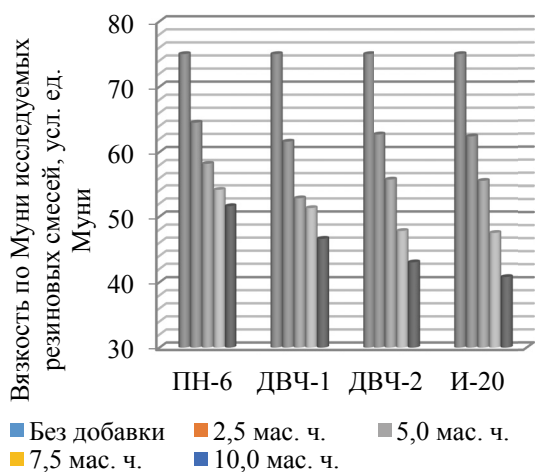


Рис. 3. Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКЭПТ

Исследование резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 показало, что использование в качестве пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 способствует более значительному снижению вязкости по Муни эластомерных композиций по сравнению с резиновыми смесями, содержащими широко используемые промышленные пластификаторы – масла ПН-6 и И-20.

Введение пластификаторов способствует более равномерному распределению ингредиентов в резиновой смеси, при этом уменьшается разогревание при смешении, тем самым предотвращается, в известной мере, преждевременная вулканизация смесей, снижается расход электроэнергии на изготовление и последующую обработку резиновых смесей.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют дополнительно релаксационные показатели. Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений [7].

Установление зависимостей изменения релаксаций напряжений исследуемых эластомерных композиций от дозировки введенных пластификаторов проводили на вискозиметре MV2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных рассчитывался коэффициент релаксации (K_p), являющийся одним из критериев оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей (табл. 2).

Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора (tga'), или наклон кривой релаксации в логарифмических координатах (α), является мерой скорости релаксации. На наклон кривой релаксации могут оказывать влияние процесс полимеризации, молекулярно-массовое распределение, разветвление, средняя молекулярная масса, микроструктура, содержание наполнителей, размер их частиц, содержание пластификаторов, добавок, метод смешения и др. [7].

Как видно из представленных данных, введение пластификаторов в эластомерную матрицу на основе СКИ-3 способствует значительному облегчению релаксационных процессов (наблюдается увеличение коэффициента релаксации при введении 2,5 мас. ч. пластификаторов на 51–68%).

Таблица 2

Показатели релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей

Наименование введенного ингредиента	Количество введенного ингредиента, мас. ч.	Резиновая смесь на основе / показатели релаксации резиновых смесей					
		СКИ-3		СКМС-30АРКМ-15		СКЭПТ	
		$tg\alpha'$	$K_p, \%$	$tg\alpha'$	$K_p, \%$	$tg\alpha'$	$K_p, \%$
Без добавки	–	–1,581	48,41	–0,522	52,07	–0,640	48,00
Масло ПН-6	2,5	–0,428	81,54	–0,608	53,18	–0,618	53,18
	5,0	–0,480	82,76	–0,591	53,48	–0,646	53,44
	7,5	–0,769	83,75	–0,575	54,27	–0,645	55,27
	10,0	–0,863	85,30	–0,566	60,22	–0,638	55,33
Исследуемый пластификатор ДВЧ-1	2,5	–0,987	77,63	–0,575	56,13	–0,645	53,90
	5,0	–0,987	79,85	–0,555	56,50	–0,635	57,20
	7,5	–0,835	81,93	–0,485	60,89	–0,628	57,32
	10,0	–0,850	83,60	–0,489	64,14	–0,623	58,80
Исследуемый пластификатор ДВЧ-2	2,5	–0,907	72,29	–0,543	57,73	–0,660	53,59
	5,0	–0,949	76,22	–0,535	59,00	–0,620	55,73
	7,5	–0,949	77,92	–0,529	59,03	–0,652	57,95
	10,0	–0,935	81,48	–0,480	66,67	–0,640	59,77
Масло И-20	2,5	–0,937	72,55	–0,550	55,37	–0,651	51,76
	5,0	–0,966	75,58	–0,559	56,86	–0,645	51,82
	7,5	–0,875	76,00	–0,557	56,90	–0,634	57,26
	10,0	–0,962	77,91	–0,547	59,28	–0,626	58,09

Наибольшее влияние на данную характеристику оказывает применение в качестве добавки масла ПН-6 и исследуемого пластификатора ДВЧ-1. Так, коэффициент релаксации резиновой смеси, не содержащей добавок, составляет 48,41%, а при введении 2,5 мас. ч. ПН-6 и ДВЧ-1 – 81,54 и 77,63% соответственно. При введении пластификаторов одновременно с облегчением релаксационных процессов наблюдается значительно снижение скорости релаксации напряжений.

Исследование резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 и СКЭПТ показало, что введение исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 в эластомерные матрицы приводит к более значительному увеличению коэффициента релаксации напряжений, по сравнению со смесями, содержащими промышленные пластификаторы – ПН-6 и И-20. Так, коэффициент релаксации резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15, содержащих 2,5 мас. ч. масла ПН-6 и И-20, составляет 53,18 и 55,37%, а при введении 2,5 мас. ч. ДВЧ-1 и ДВЧ-2 – 56,13 и 57,73% соответственно. Об увеличении скорости релаксации напряжений также свидетельствует изменение тангенса угла наклона кривой релаксации. Так, $tg\alpha'$ резиновой смеси на основе СКЭПТ, не содержащей добавок, составляет –0,640, а при введении 2,5 мас. ч. исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 – –0,645 и –0,660 соответственно.

Такой характер изменения свойств резиновых смесей, вероятно, связан с различием в

структуре эластомерных матриц и, как следствие в различии взаимодействий их с пластификаторами.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. При этом свойства таких сеток во многом зависят от распределения и концентрации химических связей, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения каучука [8]. На рис. 5–7 представлены зависимости времени достижения оптимальной степени вулканизации от дозировки введенных пластификаторов.

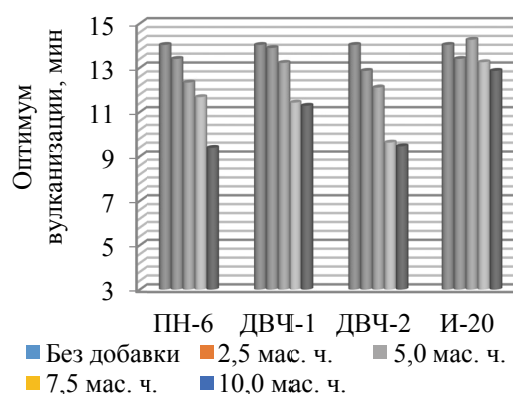


Рис. 4. Оптимум вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3

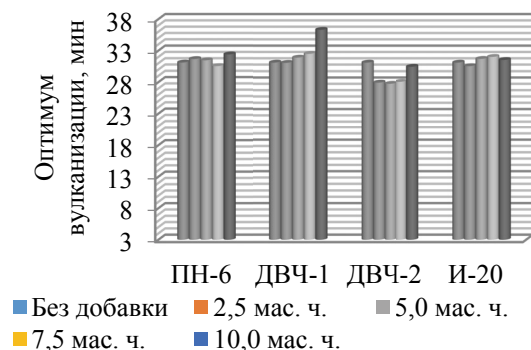


Рис. 5. Оптимум вулканизации резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15

Было выявлено, что в резиновых смесях на основе СКИ-3 и СКЭПТ введение масла ПН-6 и исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 способствует значительному снижению времени достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с резиновой смесью, не содержащей добавок, в то время как введение масла И-20 практически не оказывает влияния на данный показатель.

Исследования резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 показали, что при введении масел ПН-6, И-20, а также исследуемого пластификатора ДВЧ-1, не наблюдается значительного изменения времени достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с резиновой смесью, не содержащей добавок.

В это же время при введении исследуемого пластификатора ДВЧ-2 наблюдается некоторое сокращение оптимума вулканизации. Так, время достижения оптимальной степени вулканизации резиновой смеси, не содержащей добавок составляет 5,66 мин, а при введении 2,5 мас. ч. ДВЧ-2 – 3,95 мин.

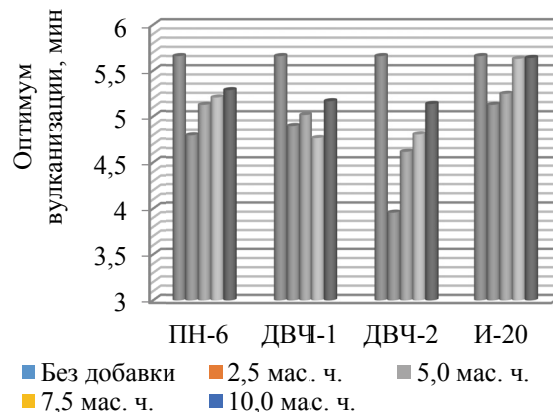


Рис. 6. Оптимум вулканизации резиновых смесей на основе СКЭПТ

Закключение. Таким образом, результаты исследования пластоэластических свойств ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового, маслonaполненного бутадиен-стирольного и этилен-пропиленового каучуков показали, что при введении исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 во все эластомерные композиции, характер изменения вязкости по Муни резиновых смесей практически аналогичен смесям, содержащим промышленные пластификаторы.

Установлено, что применение исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 приводит к более значительному облегчению релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы, по сравнению с эластомерными композициями, содержащими промышленные пластификаторы. Следует отметить, что применение ДВЧ-2 в составе исследуемых ненаполненных резиновых смесей приводит к некоторому снижению (до 10%) времени достижения оптимальной степени вулканизации.

Литература

1. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов: учебник. Москва: ИСТЕК, 2009. 502 с.
2. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1: Резины и резино-технические изделия. 744 с.
3. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография: в 2 ч. Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
4. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. Введ. 01.07.77. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
5. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. Введ. 06.02.84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
6. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронежский гос. технол. акад., 2003. 871 с.
7. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
8. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.

References

1. Kornev A. E. *Tekhnologiya elastomernykh materialov: uchebnyk* [Technology elastomeric materials: Textbook]. Moscow, ISTEK Publ., 2009. 502 p.

2. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. Ch. 1: Reziny i rezinotekhnicheskiye izdeliya* [Large directory of reinsta. P. 1: Rubber and rubber products]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 506 p.

3. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh): monografiya. Ch. 1.* [Materials rubber industry (information-analytical database): monograph. P. 1]. Kazan, Kazanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii Universitet Publ., 2010. 506 p.

4. GOST 10722–76. The method of determining the viscosity and the ability to premature vulcanization. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 9 p.

5. GOST 12535–84. A mixture of rubber. Method for the determination of vulcanization characteristics vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p.

6. Shutilin Y. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeniyu elastomerov* [Handbook on the properties and use of elastomers]. Voronezh: Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnologicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p.

7. Averko-Antonovich I. Y., Bikmullin R. I. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods of study of structure and properties the polymers]. Kazan: Kazanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii Universitet Publ., 2002. 604 p.

8. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Processes structuring elastomers]. Moscow: Khimiya Publ., 1978. 287 p.

Информация об авторах

Лешкевич Анастасия Владимировна – магистрант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Гурин Павел Дмитриевич – заведующий лабораторией. ИООО «ДВЧ-Менеджмент». E-mail: gurinpavel.ne@gmail.com

Information about the authors

Leshkevich Anastasiya Vladimirovna – undergraduate student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Shashok Zhanna Stanislavovna – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Belarus). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Gurin Pavel Dmitrievich – Head of the laboratory. IOOO “DVCH-Menedzhment». E-mail: gurinpavel.ne@gmail.com

Поступила 20.02.2015