

УДК 665.642.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЫ ТОО «ПЕТРО КАЗАХСТАН ОЙЛ ПРОДАКТС» НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Сериков А.С., Сакибаева С.А., Суйгенбаева А.Ж., Оразымбетова А.О., Жунисбекова Д.А., Ильясова К.У.

Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, Шымкент (160002, Шымкент, проспект Тауке хана, 5), e-mail: tngp2013@mail.ru

Одним из перспективных направлений использования серы, выпускаемой на ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс» (г.Шымкент, Казахстан) является использование ее в качестве компонента резиновых смесей для производства резино-технических изделий. Использование серы ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс» в роли вулканизирующего агента для производства РТИ на ТОО «Экошина» и других предприятиях производителей резиновых изделий на территории Казахстана позволит производить продукцию с низкой себестоимостью, что обеспечит конкурентоспособность ее на внутреннем и внешнем рынках. Существенное влияние на формирование комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств резиновых технических изделий оказывают малые технологические добавки в составе резиновых смесей. Эти соединения выполняют универсальные функции. Они не только ускоряют процесс вулканизации, но и оказывают большое влияние на физико-механические, химические и эксплуатационные свойства резиновых изделий. Результаты исследований показали, что применение серы ТОО «ПКОП», модифицированной ПАВ приводят к получению вулканизатов с высокой стойкостью реверсии, сера ТОО «ПОКП» может быть рекомендована для ускорения процессов вулканизации в составах активированных серных вулканизирующих систем, а также для повышения температуры вулканизации в качестве антиреверсионных добавок.

Ключевые слова: резина, резиновая смесь, смешение, поверхностно-активное вещество, вулканизирующий агент, вулканизация, кинетика вулканизации.

RESEARCH OF EFFECT OF MODIFIED SULFUR ON THE JSC “PETRO KAZAKSTAN OIL PRODUCTS” USING THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

Serikov A.S., Sakibaeva S.A., Suigenbaeva A.Zh., Orazymbetova A.O., Zhunisbekova D.A., Iliasova K.U.

M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent (160002, Shymkent, Tauke-khan Avenue, 5), e-mail: tngp2013@mail.ru

One of the perspective directions for the use of sulfur, produced at the JSC “PETRO KAZAKSTAN OIL PRODUCTS” (Shymkent city, Kazakstan), is its use as a component of rubber compounds for the production of rubber-technical products. The use of sulfur by the JSC “PETRO KAZAKSTAN OIL PRODUCTS” in the role of a vulcanizing agent at the JSC “ECOSHINA” and other enterprises of rubber products manufacturers in Kazakhstan will allow to manufacture products with low cost, which will ensure its competitiveness in the domestic and foreign markets. A significant influence on the formation of a complex of physical, mechanical and operational properties of rubber technical products have small technological additives in the composition of rubber compounds. These compounds perform a generic function. They not only accelerate the process of vulcanization, but also have a great influence on the physical, mechanical, chemical and operational properties of

rubber products. The results of studies have shown that the use of sulfur JSC “PKOP”, modified surfactants lead to vulcanizates with high resistance to reversion, sulfur JSC “PKOP” can be recommended to accelerate the processes of vulcanization in the activated sulfur vulcanizing systems, as well as to increase the temperature of vulcanization as anti-reversion additives.

Keywords: rubber, rubber compound, mixing, surfactant, vulcanizing agent, vulcanization, vulcanization kinetics.

Расширение областей широкого использования серы в наукоемких технологиях является актуальной задачей не только для Республики Казахстан, но и мирового научного сообщества. В связи с этим поиск рационального использования серы в различных отраслях промышленности приобретает актуальное значение и для экономики Казахстана.

Основными производителями технической серы в Казахстане являются АО НК «КазМунайГаз», ТОО «АНПЗ», ТОО «ПНХЗ», ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс» (далее ТОО «ПКОП»), ТОО «Тенгизшевройл».

Согласно технологическому регламенту ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс» производительность установки производства серы составляет 4000 тонн в год. Сырьем для получения гранулированной серы является кислый сероводородный газ, поступающий с установки регенерации моноэтаноламина (МЭА). Конечным продуктом на выходе является гранулированная сера, соответствующая требованиям к качеству товарной серы, указанным в Межгосударственном стандарте – ГОСТ 127.1-93 «Сера техническая. Технические условия. (Sulphur for industrial use. Specification. Дата введения 01.01.1997 год, г. Минск). Микроанализ технической газовой серы ТОО «ПКОП» на приборе «Растровый электронный микроскоп ISM-6490LVc» показал, что по свойствам и качеству данный вид серы удовлетворяет требованиям, характеризуется высокой степенью дисперсности и минимальным содержанием меди, марганца, железа. Содержание серы составило 99,53% , что свидетельствует о высокой чистоте продукта [1].

Сера является агентом вулканизации для большинства резиновых изделий. К ее качеству и химическому составу предъявляются особые требования, которым в первую очередь относятся высокая степень чистоты продукта (минимальное содержание вредных примесей-металлов переменной валентности) и высокая степень дисперсности. Эти характеристики определяют вулканизационную активность серы, ее распределяемость в каучуке, технологические и технические свойства резиновых смесей и резин [2,3].

Одним из перспективных направлений использования серы, выпускаемой на ТОО «ПКОП» является использование ее в качестве компонента резиновых смесей для производства резино-технических изделий. Использование серы ТОО «ПКОП» в роли вулканизирующего агента для производства РТИ на ТОО «Экошина» и других предприятиях производителей резиновых изделий на территории Казахстана даст возможность производить продукцию с

низкой себестоимостью, что обеспечит конкурентоспособность ее на внутреннем и внешнем рынках.

Существенное влияние на формирование комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств резиновых технических изделий оказывают малые технологические добавки в составе резиновых смесей. Эти соединения выполняют универсальные функции. Они не только ускоряют процесс вулканизации, но и оказывают большое влияние на физико-механические, химические и эксплуатационные свойства резиновых изделий [2].

Например, применение ускорителей позволяет уменьшить количество серы, необходимое для вулканизации, и тем самым устранить ее выцветание на поверхности резиновых изделий, уменьшить возможность перевулканизации, повысить сопротивление старению, а также улучшить физико-механические свойства резин. Выбором различных ускорителей можно влиять на скорость, оптимум, плато и температуру вулканизации, а также на сопротивление старению, теплостойкость и на физико-механические показатели вулканизатов [4].

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве технологических добавок широкого спектра действия всегда вызывает научный и практический интерес. Поверхностно-активные вещества в эластомерных композициях могут действовать как вторичные ускорители, и как активаторы процесса вулканизации. В работе [5] показано, что функция вторичных ускорителей вулканизации присуща органическим соединениям, содержащим гетероатомы: кислородсодержащие полиэферы, азотсодержащие производные жирных кислот. Введение в рецептуру резиновых смесей ПАВ на основе вышеуказанных соединений обеспечивает повышение скорости протекания реакций в индукционном и главном периодах вулканизации, рост степени сшивания. Помимо влияния на кинетику процесса сшивания, ПАВ могут оказывать влияние и на структуру образующейся вулканизационной сетки.

Всегда были и остаются актуальными исследования по поиску более эффективных ПАВ и эффективных условий их использования. Также большой интерес у исследователей имеет изучение механизма влияния ПАВ на реологические свойства резиновых смесей, ускорение процесса вулканизации и физико-механические показатели вулканизатов. Много исследований посвящено изучению влияния жирных кислот на процесс вулканизации и на свойства резин, в которых изучена роль жирных кислот в реакциях ускорителей и серы с полимером в условиях вулканизации и образование поперечных связей в вулканизате [6].

Анализ научно-технической литературы по исследованию влияния высших жирных кислот на плотность структурной сетки и вулканизационные характеристики указывают как на

полифункциональность действия ПАВ, так и на их способность избирательно и направленно изменять свойства эластомеров.

Более доступным источником высших жирных кислот являются побочные и вторичные продукты масложировых производств, которые имеют преимущества. Резиновые смеси не содержат силановых связующих агентов и добавок, которые могут генерировать канцерогенные нитрозамины. Боковые цепи жирных кислот частично присоединяются к каучуку, действуя как внутренние пластификаторы [6].

Ранее в работе [7] приведены результаты экспериментальных исследований по использованию синтезированного водорастворимого полимера ВРП «Госсфлок», госсиполовой смолы и волластонита взамен ПАВ в составе изолирующих композиций, модификатора –РУ и белой сажи и их промышленных испытаний. В качестве объекта исследований была выбрана каркасная резиновая смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30. Госсиполовая смола, повышая уровень межфазного взаимодействия, увеличивает работоспособность дисперсных структур техуглерода в эластомерных композициях, при этом улучшается диспергирование в смеси, что способствует образованию более ответственной структуры к техническим показателям резин.

Госсиполовая смола, богатая замещенными полифенолами, жирными кислотами, триглицеридами, углеводородами, азосоединениями и другими соединениями, является эффективным модификатором комплексного действия. Эти соединения, содержащиеся в составе госсиполовой смолы в комплексе с фосфорсодержащими модификаторами, оказывают пластифицирующее действие в резиновых смесях. Также известно, что жирные кислоты и их производные, при введении их в резиновые смеси оказывают влияние на вулканизационные характеристики [6].

Это ценный помощник для растворения оксида цинка, применяемого как ускоритель активаторов, и, следовательно, ускорения процесса вулканизации, что позволяет регулировать продолжительность подвулканизации резиновых смесей [8].

Целью настоящей работы является исследование влияния побочного продукта переработки нефти – серы ТОО «ПКОП» на свойства эластомерных композиций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: определение эффективности вулканизирующего действия серы ТОО «ПКОП» модифицированной ПАВ в рецептурах резиновых смесей для производства шинок детских велосипедов, производимых в ТОО «Экошина», для выбора оптимальных условий процесса вулканизации.

Методы эксперимента: В качестве объекта исследования была взята рецептура серийной резиновой смеси для изготовления шинок детских велосипедов, в которых частично и полностью заменялась традиционный вулканизирующий агент - сера на серу ТОО «ПКОП»,

модифицированную ПАВ. Рецепт контрольной и исследуемой резиновых смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Рецепт контрольной и исследуемых резиновых смесей для производства шинок детских велосипедов

Наименование ингредиента	Масс. доли на 100 масс. частей каучука					
	контрольная	исследуемая				
СКИ-3-01	44	11,79				
СКД	56	27,52				
Сера техническая	4,0	-				
Сера ТОО «ПКОП», модифицированная ПАВ	-	2	2,5	3	3,5	4
Сульфенамид «Ц»	2,0	2,0				
Сантогард	0,31	0,31				
Белила цинковые	5,01	5,01				
Стеариновая кислота	1,0	1,0				
Канифоль сосновая ЭМ-3	2,01	2,01				
Парафин	2,01	2,01				
Пластификатор нефтяной масло ПН-6Ш	18,1	18,1				
Неозон Д	1,0	1,0				
Ацетоанил	2,01	2,01				
Технический углерод П514	113,7	113,7				

В качестве ПАВ использовались госсиполовая смола.

Резиновые смеси готовили по стандартной методике смешения. Определение свойств резиновых смесей и их вулканизатов проводили по действующим методикам и требованиям ГОСТ. Вулканизация образцов проводилась при температуре 155°C в течение 30 минут. Исследование влияния серы ТОО «ПКОП», модифицированной ПАВ на кинетику вулканизации резиновых смесей проводилось на реометре Monsanto 100.

Результаты и обсуждение: В таблице 2 приведены расчеты параметров вулканизационных характеристик резиновых смесей для изготовления шинок детских велосипедов.

Таблица 2- Результаты расчета вулканизационных характеристик резиновой смеси шинок для детских велосипедов на реометре Монсанто режим: 155Сх30 минут

Показатели	Контрольная	Серя ТОО «ПКОП», модифицированная ПАВ на 100 масс. ч. каучука				
		6,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Минимальный крутящий момент, Н•м	8,0	8,6	8,2	8,0	7,8	7,6
Время начало вулканизации, мин	1'22''	1'25''	1'27''	1'28''	1'30''	1'35''
Момент в оптимуме вулканизации М ₃ , Н•м	34,1	34,16	34,12	35	34,98	35,14
Время достижения оптимума вулканизации, мин	18'00''	18'00''	17'30''	17'40''	17'50''	18'00''
Максимальный крутящий момент М ₄ , Н•м	37	37	37	37	38	38,2
Время достижения максимальной степени вулканизации t ₄ , мин	19'15''	19'15''	19'20''	19'27''	19'30''	19'40''

Из таблицы 2 следует, что замена технической серы на серу ТОО «ПКОП», модифицированную ПАВ не вызывает преждевременной вулканизации резиновых смесей, увеличивая время начала вулканизации. Введение серы ТОО «ПКОП» в целом приводит к увеличению времени достижения оптимума вулканизации t₄ и, следовательно, к снижению скорости вулканизации по сравнению с контрольным образцом.

Известно, что свойства эластомеров зависят не только от структуры вулканизуемого эластомера, но и от строения пространственной сетки, который определяется, в основном, типом вулканизирующей группы и условиями эксплуатации. Кинетические закономерности процесса вулканизации и строение вулканизационных структур определяются размером и характером распределения низкомолекулярных веществ в объеме эластомера. В первые минуты взаимодействия вулканизирующих агентов между собой и с эластомером происходят при неоднородном распределении поперечных связей в вулканизате. Эта неоднородность возрастает в связи с образованием участков с повышенной полярностью. Растворимость ингредиентов вулканизирующей системы может быть повышена за счет использования специальных кислородсодержащих технологических добавок [6]. Введение в резиновую смесь серы ТОО «ПКОП», модифицированной ПАВ может дополнительно проявлять себя как вторичный ускоритель, и как активаторы процесса вулканизации. Функция вторичных ускорителей вулканизации в основном присуща органическим соединениям, содержащим

гетероатомы: кислородсодержащим полиэфиром, азотсодержащим производным жирных кислот [9]. Введение в рецептуру резиновых смесей полимерной серы ТОО «ПКОП» обеспечивает повышение скорости протекания реакций в индукционном и главном периодах вулканизации, рост степени сшивания. Степень влияния модифицированной серы ТОО «ПКОП» на процесс серной вулканизации определяется и типом применяемого ускорителя [10].

Как видно из рисунка 1, введение в состав резиновой смеси 3 массовых частей модифицированной серы ТОО «ПКОП» на 100 массовых частей каучука практически не влияет на кинетические параметры вулканизации.

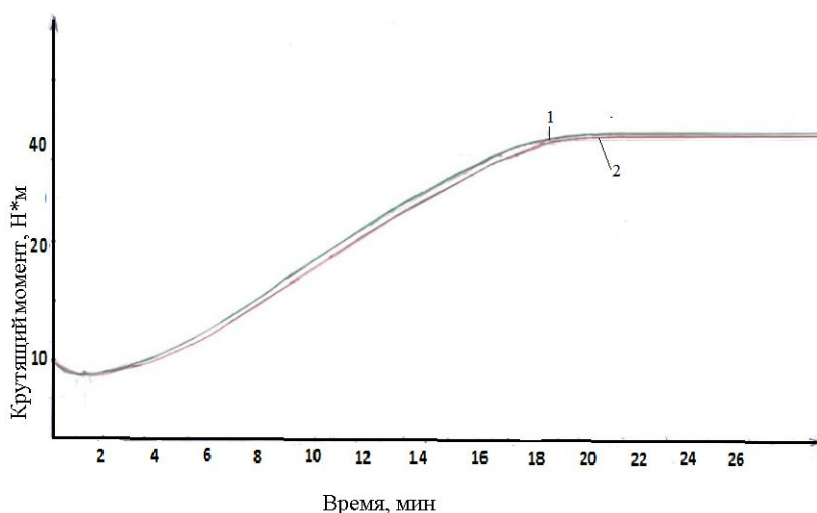


Рисунок 1. Кинетические кривые вулканизации эластомерных композиций:

1 – контрольный; 2 – исследуемый, содержащий 2 массовых частей серы ТОО «ПКОП», модифицированной ПАВ

Физико-механические показатели вулканизатов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства резин

Показатель	Контрольный	Сера ТОО «ПКОП», модифицированная ПАВ
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	19,8	20,1
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	470	474
Относительное остаточное удлинение (ϵ_0), %	20	20
Твердость по Шор А, усл.ед.	58	61

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что с введением в состав резиновой смеси 4,0 массовых частей в качестве вулканизирующего агента серы ТОО «ПКОП» физико-механические показатели вулканизатов остаются на уровне контрольных образцов (условная прочность при растяжении у контрольных образцов – 19,8 МПа, у опытных – 20,1 МПа), но возрастает относительная прочность при разрыве у контрольных образцов – 470 , у опытных – 474%, твердость по Шору у контрольных образцов – 58, у опытных – 61

Выводы: Таким образом, результаты исследований показали, что применение серы ТОО «ПКОП», модифицированной ПАВ приводят к получению вулканизатов с высокой стойкостью реверсии, сера ТОО «ПКОП» может быть рекомендована для ускорения процессов вулканизации в составах активированных серных вулканизирующих систем, а также для повышения температуры вулканизации в качестве антиреверсионных добавок.

Литература

1.Сакибаев С.А., Джакипбекова Н.О., Абзалов Р.Ф., Саттарова М.Р., Тожимаматов У.Б. Исследование серы ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс» в качестве вулканизирующего агента при получении резиновых изделий. Вестник технологического университета, КНИТУ, г. Казань, 2017, № 3, Т. 20. –С.25-26.

2.Сакибаева С.А., Джакипбекова Н.О., Туребекова Г.З. Полимерные реагенты и их применение в промышленности.– Шымкент: издательство «Элем». 2013 – 116с.

3.Галимова, Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков : учебное пособие к курсу лекций / Е.М. Галимова. - Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. -80 с.

4.Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. - М.: Химия, 1978. -288 с.

5.Инсарова Г.В. Влияние поверхностно-активных вещества на переработку резиновых смесей и резин. Тематический обзор. Серия Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980.- 42 с.

6.Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Вишневский К.В. Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор). Полимерные материалы и технологии. Т.2 (2016), №3, С.6–23.

7.Сакибаева С.А., Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. - Шымкент: - «Алем» 2013.-188с.

8.Каюшников С. Н., Прокопчук Н. Р., Усс, Е. П., Алфимов И. В. Исследование влияния цинкосодержащих технологических добавок на технические свойства резин. Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №6. - С.36-40.

9. Гришин Б.С., Елыпевская Е.А., Писаренко Т.И., Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. ЦНИИТ-Энефтехим. Москва, 1987. -56 с.

10. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: монография. – Казань, 2010. -506 с.