

УДК 691.16.002.8:621

Т.В. ШЕЙНАкандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**А.А. ЦУКЕР**магистрант кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ БУРОВОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

COMPOSITE ORGANIC BINDER BASED ON TECHNOLOGICAL WASTE OF DRILLING ENGINEERING INDUSTRY COMPANYS

Подробно рассмотрен состав резиновой смеси, которую используют для приготовления резиновых колец шарошечного долота на предприятии ОАО «Волгабурмаш». При производстве таких изделий образуются технически неизбежные отходы – обрезки. На основе битума, нефтешлама и резиновой крошки, представляющей собой измельченные резиновые обрезки (фр. < 1 мм) уплотнительных шарошечных деталей комплектовующих долота, в лабораторных условиях приготовлено композиционное вяжущее, отличающееся повышенными тепло- и трещиностойкостью и, как следствие, расширенным интервалом пластичности. На базе полученного вяжущего был приготовлен асфальтобетон с улучшенными показателями тепло-, трещино- и водостойкости.

Ключевые слова: резиновая смесь, технологический отход, композиционное вяжущее, асфальтобетон.

Одним из крупных потребителей резинотехнических изделий (РТИ) является буровое машиностроение. Большое количество уплотнительных и защитных манжет из высококачественной резины используется для забойных разобщительных и изолирующих пакеров; пневматических мембранных исполнительных механизмов; промывочной головки насосно-компрессных труб; шарошечных долот и т.д. (рис. 1). Надежность уплотнительных изделий оказывает решающее влияние на уровень технико-экономических показателей буровых работ.

Для изготовления резиновых уплотнителей шарошечных долот используют следующие синтетические каучуки: бутадиен-стирольный (БСК), хлоропреновый (ХПК); бутадиен-нитрильный (БНК); этиленпропилендиеновый (ЭПДК), кремнийорганический – силиконовый или силоксановый (КК), фторкаучук (ФК) [1].

Резиновые смеси на основе таких каучуков применяются в агрессивной рабочей среде: бензин, серная кислота, нефть, вакуум, углеводородное топливо, трансформаторное масло, ароматические и алифатические углеводороды, гудрон, фенол, хлорбензол, сероводород, хлористый водород, дифенилпропан и др.

In the article the rubber compound composition is considered in detail. It is used in rubber rings of cone drill bit at «Volgaburmash» joint stock company. In the laboratory the composite organic binder was prepared on the basis of bitumen, oil-slime and crashed rubber waste of gasket rubber rings of cone drill bit (fr. < 1mm). This binder has extremely heat stability and crack resistance and as a result it has wide range of plasticity at high and low temperatures. On the basis of this organic binder asphalt concrete with improved heat, crack and water resistance was prepared.

Key words: rubber compound composition, technological waste, composite organic binder, asphalt concrete.



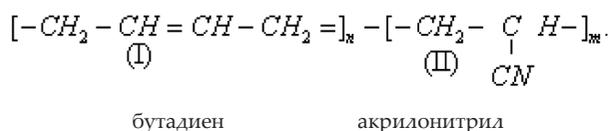
Рис. 1. РТИ бурового машиностроения

Остановимся подробнее на уплотнительных деталях – резиновых кольцах шарошечного долота (ТУ 26-02-553-74), изготавливаемых на предприятии ОАО «Волгабурмаш». Резиновая смесь имеет следующий состав на 100 весовых частей каучука (по массе): каучук БНКС-28 АМН – 50; каучук БНКС-40 АМН – 50; сера природная – 0,3; тиурам Д – 1,0; сульфенамид Ц – 0,7; цинковые белила БЦО-М – 5,0; стеарин – 1,0; пластификатор ДБФ – 10,0; углерод технический П-702 – 50,0; углерод технический П-514 – 20,0.

Каучуковую основу изучаемой резиновой смеси составляют бутадиен-нитрильные парафиновые каучуки – БНКС-28АМН и БНКС-40АМН, соответственно со средним (27...30 %) и высоким (36...40 %) содержанием нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHON}$ (табл. 1).

Эти каучуки являются мягкими (М) за счет пониженной молекулярной массы и обладают жесткостью по Дефо 7,5...11,5 Н (вязкостью по Муни 50...70 усл. ед). Они получены радикальной сополимеризацией по связи $\text{C}=\text{C}$ бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК, акрилонитрил) в водной эмульсии при низкой температуре – плюс 5 °С.

Молекулы БНК состоят из статически чередующихся звеньев бутадиена (с молекулярной массой 54,09 г/моль) и акрилонитрила (с молекулярной массой 53,06 г/моль). Акрилонитрильные звенья распределены в макромолекуле нерегулярно, вследствие чего БНК не склонны к кристаллизации [2].



На присутствие алкилсульфонатов (анионные ПАВ – смесь натриевых солей алкилсульфоновых кислот с длиной цепи алкильного радикала C11-C18, полученного из n-парафинов – $\text{R-SO}_2\text{ONa}$) в качестве биоразлагаемых эмульгаторов указывает буква С в обозначении каучука.

При сравнительном анализе микроструктуры бутадиен-нитрильных каучуков было установлено, что во всех каучуках основную долю звеньев бутадиена составляют звенья 1,4 (около 87...91%, причем в конфигурации транс – 74...80 % и цис- 11...13 %), остальные 9...13 % приходятся на долю 1,2 звеньев. В отличие от сополимеров, содержащих 1,4-цис – звенья бутадиена, энергия межмолекулярного взаимодействия между нитрильными группами в сополимерах, содержащих 1,4-транс-звенья бутадиена, выше вследствие более плотной упаковки и меньшей локальной подвижности [3].

С увеличением количества присоединенного акрилонитрила растет относительная доля 1,4 транс – звеньев бутадиена, что придает резинам на основе БНК большую масло-, бензо- и термостойкость, а также стойкость к радиации (табл. 2).

Таким образом, каучук БНКС-40 АМН обладает большей стойкостью к действию различных агрессивных сред, чем БНКС-28 АМН, однако последний характеризуется более низкой температурой стеклования. За счет использования в резиновой смеси двух каучуков достигается синергетический эффект – повышение динамической выносливости при циклических деформациях и улучшение технологических свойств.

Смесь двух бутадиен-нитрильных каучуков даже в «наиболее» совместимой системе и при самом тщательном приготовлении не гомогенная, т.е. они не совмещаются на молекулярном уровне. В ненаполненных двухкомпонентных эластомерных смесях бутадиен-нитрильных каучуков при их соотношении 50:50 непрерывную фазу создает БНКС-40 АМН с меньшей вязкостью, в которую включены области дисперсной фазы БНКС-28 АМН с большей вязкостью. Поскольку температуры стеклования этих двух эластомеров различны, то текучесть смеси зависит от условий смешения (температуры) и экструзии. При более высоких температурах смешения жидкой фазой будет БНКС-40 АМН, так как разница ($T-T_{\text{ст}}$) у него окажется больше. При более низких температурах произойдет инверсия фаз и непрерывной дисперсионной средой будет БНКС-28 АМН (табл. 1 и 2).

По данным Гесса в процессе смешения смеси эластомеров образуются привитые сополимеры высокого молекулярного веса, что затрудняет растворимость и повышает сопротивление текучести [4]. Фолт и Смит на основе электронно-микроскопических наблюдений сделали вывод о том, что в течение первых минут смешения эластомеров существуют дисперсные области макроскопических размеров. При дальнейшем смешении формируются области микроскопических размеров.

Вулканизирующую систему данной резиновой смеси составляет вулканизирующий агент – сера и тиурам Д (осуществляет шивание макромолекул каучука в пространственную сетку посредством образования полисульфидных поперечных связей), ускорители различного назначения: органические – сульфенамид Ц и стеарин, неорганические – оксид цинка.

Таблица 1

Физические характеристики бутадиен нитрильных каучуков с различным содержанием нитрила акриловой кислоты

Показатель	Содержание акрилонитрильных звеньев, %	
	27...30	36...40
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,960...0,970	0,980...1,000
Температура стеклования, °С	-42...-40	-30...-26
Плотность энергии когезии, МДж/м ³	390	434

Таблица 2

Свойства резин* на основе бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием нитрила акриловой кислоты

Показатель	Марки БНК	
	БНКС-28 АМН	БНКС-40 АМН
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	9...12	10...13
$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	28...33	30...34
Удлинение, %	625...690	590...670
остаточное	15...25	15...28
Сопротивление раздиру, кН/м	65...75	70...85
Эластичность по отскоку	28...33	14...16
Твердость по ТМ-2	68...72	73...75
Истираемость, см ³ /(кВт·ч)	200...250	150...200
Коэффициент теплового старения (72 ч, 100 °С):	0,8...0,9	0,85...0,95
по относительному удлинению	0,5...0,6	0,6...0,7
Коэффициент морозостойкости при -15 °С	0,35...0,45	0,10...0,20
Температура хрупкости, °С	-50...-40	-30...-25
Остаточная деформация при сжатии на 30 % (72 ч, 100 °С)	70...80	75...85
Изменение массы при набухании в смеси изооктана с толуолом (7:3 по объему) в течение 24 ч, %	26...34	10...16

Примечание. *Наполнитель – активный технический углерод (45...50 мас. ч.). Вулканизация 50-60 мин при 143 °С.

Ускорители применяют для устранения недостатков, возникающих вследствие того, что вулканизация каучука одной серой – весьма длительный процесс, одновременно с которым протекают процессы его окисления, поэтому получаемые продукты обладают невысокой механической прочностью.

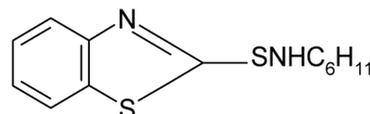
Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид, $M = 240,41$ г/моль) придает вулканизатам высокую стойкость к термическому старению.

При добавлении тиазольного ускорителя – сульфенамида Ц (N-циклогексилбензотиазосульфена



мид-2, $M = 264,4$ г/моль) достигается замедление начала вулканизации, снижение тенденции к подвулканизации (преждевременной вулканизации) и обеспечение тем самым безопасности переработки резиновой смеси, а также уменьшение ее выпцветания.

У резин, содержащих сульфенамид Ц, следующие преимущества: больший срок службы и мень-



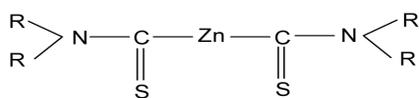
шее теплообразование при испытании на разрушение, более низкое остаточное сжатие после деформации сжатия в горячем воздухе и в горячих маслах.

Для повышения эффективности действия ускорителей вулканизации необходимы активаторы – оксид цинка (ZnO) и стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Установлено, что оксиды металлов участвуют в образовании поперечных связей между молекулярными цепями каучука, а также влияют на характер образующихся при вулканизации пространственных структур. Относительно небольшие добавки их к смеси приводят к значительному повышению степени вулканизации.

При добавлении оксида цинка жесткость смесей значительно увеличивается, что предупреждает их деформацию при вулканизации открытым обогревом; кроме того, повышается их теплопроводность. Однако оксид цинка является эффективным антиоксидантом.

При вулканизации резиновой смеси тиурамами в присутствии оксида цинка образуется цинковая соль дитиокарбаминовой кислоты, которая выделяет одну атомарную серу с образованием моносульфидных связей C–S; несомненно, только этим можно объяснить широкое плато вулканизации и отсутствие реверсии вулканизации (снижение плотности пространственной сетки и ухудшение технических свойств резин после достижения оптимума вулканизации, обусловленное разрушением образовавшихся поперечных связей, неэффективным расходом серы и ускорителей в результате их присоединения к каучуку) при длительном нагревании вулканизатов такой структуры.

Для стабилизации и регулирования процес-



са вулканизации, особенно в присутствии оксидов металлов, используют стеариновую кислоту ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$). При температуре вулканизации она взаимодействует с оксидами металлов и ускоряет переход ускорителей вулканизации в комплексные соединения, обладающих большей растворимостью в каучуке, чем исходные продукты. Стеариновая кислота также улучшает текучесть в процессе переработки, обеспечивает хорошую перерабатываемость на вальцах и выемку из вулканизационных форм, обуславливает повышение модуля, прочности на разрыв, твердости и эластичности вулканизатов. Отрицательным свойством стеариновой кислоты является ее незначительная растворимость в каучуке, в результате чего она выцветает из резиновых смесей, снижая клейкость.

В качестве пластификатора данной резиновой

смеси используется дибутилфталат ДБФ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (ди-н-бутиловый эфир ортофталевой кислоты) в количестве 10 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука. Он обладает низкой вязкостью и хорошей растворяющей способностью. Молекулярная масса – 278,35 г/моль.

Известно, что при содержании в резиновой смеси менее 20 мас. ч. пластификатора на 100 мас. ч. каучука происходит формирование пространственной сетки, связанное с взаимодействием вулканизирующих агентов с каучуком. Пластификатор, придавая гибкость молекулам и подвижность надмолекулярной структуре, воздействует на вязкость системы, что снижает температуру размягчения в начальный период вулканизации, облегчает диспергирование ингредиентов смеси в каучуке и процессы ее переработки, а также повышает эластичность резин.

Технический углерод является основным усиливающим наполнителем резиновых смесей, действие которого во многом обусловлено его поверхностной активностью. При введении его в смеси увеличивает прочность резин при растяжении, сопротивление истиранию и раздиру. С повышением содержания и структурности (разветвленности) техуглерода расширяется область оптимального наполнения эластомера, снижается его эластическое восстановление и уменьшается усадка при шприцевании.

В данной резиновой смеси применяется печной полуактивный технический углерод, который получают при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья. Применяется печной техуглерод двух марок. П 702 – с низким показателем дисперсности ($S_{ya} = 37,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и низким показателем структурности ($70 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$) и П 514 – со средним показателем дисперсности ($S_{ya} = 50 \dots 70 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и средним показателем структурности ($101 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Такая техническая резина имеет высокую прочность при растяжении – не менее 150 кгс/см², твердость по Шору – 70±5, сопротивление раздиру – не менее 40,0 кгс/см² и относительное остаточное удлинение – не менее 250 %.

В лабораторных условиях были приготовлены экспериментальные составы композиционного вяжущего на основе битума марки БНД 200/300, нефтешлама и резиновой крошки, представляющей собой измельченные обрезки (фр. < 1 мм) уплотнительных шарошечных деталей комплектующих долота. Интервал варьирования вводимых компонентов в битум составил для нефтешлама 0,5 %, резиновой крошки – 2 %. Испытания полу-

ченных композиционных вяжущих производились по ГОСТ 11501-78, 11505-75, 11506-73, 11507-78 «Битумы нефтяные».

Результаты исследований показали, что контрольный битум относится к I реологическому типу (гель) с незначительной степенью структурированности мальтенов. В ходе эксперимента также установлено, что различное количественное сочетание компонентов модифицированного вяжущего оказывает существенное влияние на его эксплуатационные свойства. С одной стороны, содержащиеся в нефтешламе моно- и полиароматические соединения способствуют пептизации асфальтенов в битуме, а с другой – повышают степень структурированности его мальтеновой составляющей. Из литературных источников известно, что в результате длительного соприкосновения с растворителями резинотехническое изделие набухает, при этом понижается сопротивление истиранию, надрыву, надрезу и старению, а физическая прочность резко падает. Однако каучуки, в зависимости от их химического строения, обладают избирательной способностью к набуханию и растворению. В нашем случае вулканизаты на основе бутадиенитрильных каучуков, имеющих полярную группу CN, слабо набухают в парафино-нафтеновых и ароматических углеводородах нефтешлама и при температуре совмещения (170...180 °С) переходят в раствор благодаря наличию в нефтешламе и в битуме асфальтенов и смол как наиболее полярных соединений, содержащих в молекуле гетероатомы кислорода, азота и серы. Это явление всегда связано с окислительным разрушением резины. Каталитически активные оксиды железа и алюминия, составляющие основу минеральной части отхода нефтепереработки, также инициируют процессы растворения резины и окисления вяжущего. В то же время при минимальном содержании нефтешлама и резиновой крошки (состав 2) происходит неполная девулканизация и растворение резины. Частично сшитые каучуковые молекулы при этом создают упругий силовой каркас в объеме вяжущего с образованием двухфазной системы «капельного» типа с дискретным распределением одной из фаз. Вследствие этого наблюдается резкое увеличение интервала пластичности в области как положительных, так и отрицательных температур, но при этом существенно снижаются показатели пенетрации и дуктильности. Увеличение содержания нефтешлама (состав 3) способ-

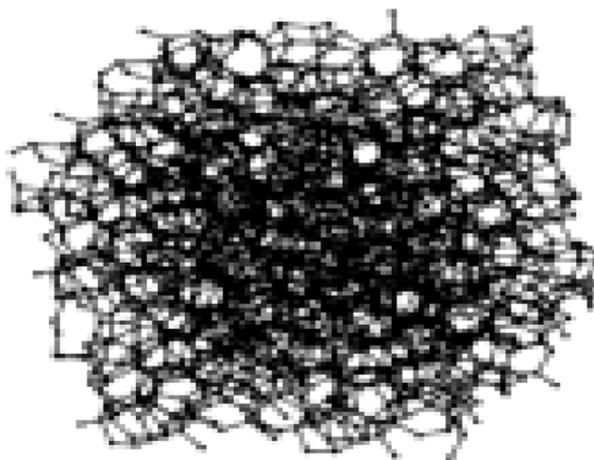


Рис. 2. Аморфный углерод

ствует более полной девулканизации резиновой крошки. В результате молекулы каучука адсорбируют часть мальтеновой фракции и соединяются в объемную молекулярную сетку, которая придает битуму эластичность (рис. 3). При наибольшем содержании резины и нефтешлама (состав 4) повышается плотность узлов сетки. В результате образуется двухкарасная система, когда обе фазы непрерывны. Это влечет за собой ограничение сегментальной подвижности цепей, и, как следствие, возрастает температура размягчения, но понижаются пенетрация и дуктильность. Минеральная наноразмерная составляющая нефтешлама также является дополнительным структурирующим компонентом вяжущего.

Полученное композиционное вяжущее имеет повышенные тепло- и трещиностойчивость ($t_{\text{разм}} = 58...68$ °С, $t_{\text{хр}} = -26...30$ °С против соответственно плюс 57,5 °С и минус 25 °С у БНД 200/300) и, как следствие, расширенный интервал пластичности в области высоких положительных и отрицательных температур – ИП = 84...98 °С у модифицированного вяжущего и 82,5 °С у БНД 200/300.

На основе композиционного вяжущего оптимального состава № 3 был приготовлен горячий плотный мелкозернистый асфальтобетон типа Б марки I следующего компонентного состава, масс. %: щебень – 45, песок – 45, минеральный порошок – 14, композиционное вяжущее – 5,5. По-

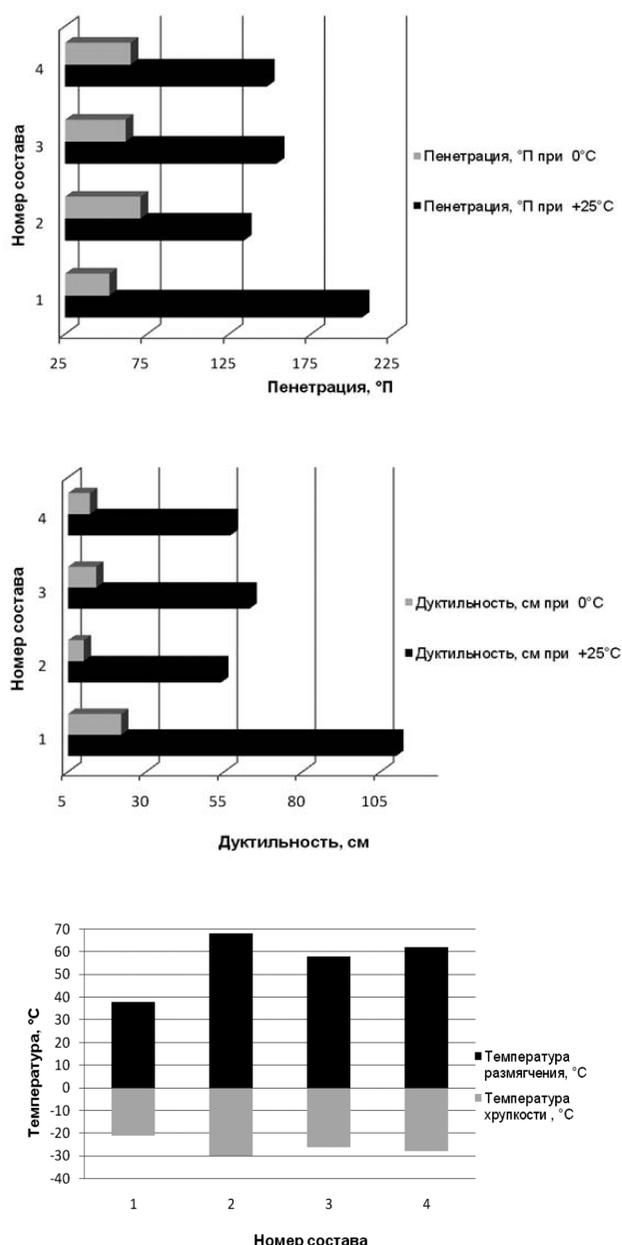


Рис. 3. Физико-механические характеристики композиционного вяжущего различного состава

лученный асфальтобетон на таком вяжущем имеет улучшенные показатели теплоустойчивости и трещиностойкости ($K_{\text{теп}}$ в 1,8 и $K_{\text{тр}}$ в 1,5 раз выше, чем у асфальтобетона на БНД 200/300). Вместе с тем он обладает повышенной водостойкостью ($K_{\text{вод}} = 1,01$) по сравнению с асфальтобетоном на БНД 200/300 ($K_{\text{вод}} = 0,95$). Это объясняется тем, что композиционное вяжущее обладает достаточной текучестью и более равномерно распределяется по поверхности минеральных компонентов. Устойчивость битумных пленок к действию воды связана с наличием в них нерастворимых в воде кальциевых мыл, образующихся в результате взаимодействия карбоната кальция, содержащегося в нефтешламе, с асфальтогеновыми кислотами битума: $\text{CaCO}_3 + 2\text{RCOONa}(\text{RCOON}) + \text{H}_2\text{CO}_3$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология резиновых изделий [Текст] / Ю.О. Аверко-Антонович [и др.]. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.: ил.
2. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов [Текст] / А.С. Клинков [и др.]; Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2005. – 80 с.
3. Гопцев, А.В. Компьютерное моделирование межмолекулярных взаимодействий и локальной динамики бутадиен-нитрильных каучуков различной микроструктуры [Текст] / А.В. Гопцев, М.Е. Соловьев, А.Ю. Соловьева // Каучук и резина. – 2002. - №1. – С. 25-29.
4. Полимерные смеси [Текст] / Д. Томас [и др.]. – М.: Мир, 1981. – 453 с.: ил.

© Шеина Т.В., Цукер А.А., 2011