

УДК 665.637.7

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ВОСКА ДЛЯ РЕЗИН ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ

канд. техн. наук **А.В. МИТИНОВ**; канд. техн. наук, доц. **Е.В. САФРОНОВА**
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты работы по определению возможности получения на отечественных сырьевых ресурсах импортозамещающего аналога защитного воска для резин. Показана целесообразность применения в качестве ингредиентов защитного воска для резин очищенных побочных продуктов процесса депарафинизации минеральных масел. Предложен эффективный метод контроля состава парафиновых компаундов с использованием прибора дифференциального термического анализа.

Ключевые слова: защитный воск, озоновое старение, резины, парафин, церезин, компаунд.

Введение. В многокомпонентных резиновых смесях, применяемых для изготовления автомобильных шин, защитные воски являются ингредиентами, ответственными за предотвращение озонового старения. Механизм действия защитных восков обычно объясняют миграцией на поверхность резины углеводородов парафинового ряда с образованием непроницаемой для озона защитной пленки [1; 2]. Эффективность защитного действия восков определяется толщиной пленки и совокупностью его физико-химических характеристик [2; 3]. Одной из важнейших характеристик, определяющих температурный диапазон защитного действия восков, является температура плавления входящих в состав воска парафинов. С повышением температуры эксплуатации резин требуется применять защитные воски с более высокотемпературными компонентами [2; 3]. Сложившаяся практика создания защитных восков для работы в составе резин, применяемых в реальных условиях достаточно широкого диапазона температур эксплуатации автомобильных шин, предопределила оптимальный вариант состава защитных парафиновых восков фракционного состава от 20 до 50 атомов углерода. Целый ряд выпускаемых российскими предприятиями защитных восков для резин по составу представляет собой смесь относительно низкоплавких парафинов нормального строения и высокоплавких микрокристаллических восков. Среди таких продуктов можно назвать следующие: защитный воск парафиновый нефтяной ЯВ-1 по ТУ 38.301-25-11-93; защитный воск ЗВ-П по ТУ 398.1011290-90; защитный воск Паралайт-17 по ТУ 38.1011042-85; другие. Аналогичная ситуация по созданию углеводородных композиций для применения в качестве защитных восков наблюдается и за рубежом.

Учитывая наличие в Республике Беларусь собственного производства минеральных масел, сопровождающегося получением побочных парафинсодержащих продуктов, представляется перспективной организация производства эффективного импортозамещающего защитного воска для отечественной шинной промышленности.

Основная часть. Для изучения возможности изготовления эффективного импортозамещающего защитного воска в качестве аналога выбран применяемый ОАО «Белшина» защитный воск Окерин 2122 производства фирмы «Paramelt» (Нидерланды). Производителем продукт описывается как антиозоновая восковая добавка из смеси очищенных углеводородов широкого углеводородного спектра, обеспечивающая защиту в широком диапазоне температур для использования в высоконагруженных шинах. Показатели качества предоставленного ОАО «Белшина» образца защитного воска по данным сертификата производителя приведены в таблице 1, а данные хроматографического исследования углеводородного состава – на рисунке 1.

Таблица 1. – Свойства защитного воска Окерин 2122

Наименование показателей	Единицы измерения	Норма по спецификации	Установлено анализом	Метод анализа
1. Цвет		светло-желтый	светло-желтый	
2. Температура плавления	°С	63...67	65,0	ASTM D 938
3. Содержание масла	%	0...1	0,8	ASTM D 721
4. Вязкость кинематическая при 100 °С	мм ² /с	6,5...7,2	6,89	ASTM D 445
5. Показатель преломления		1,4255...1,432	1,4269	ASTM D 1747
6. Зольность		0...0,1	0,01	

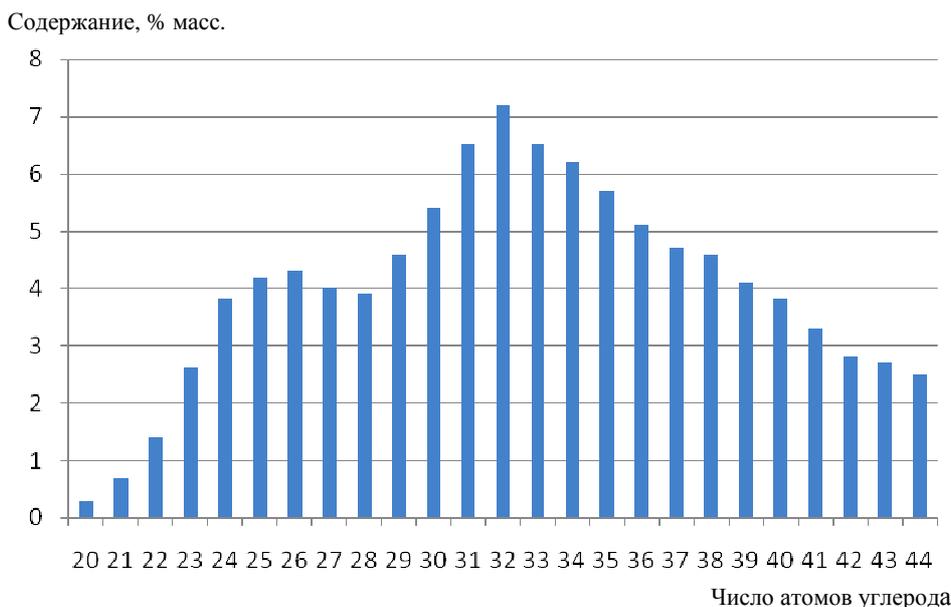


Рисунок 1. – Распределение углеводородов парафинового ряда защитного воска Окерин 2122

Как видно из рисунка 1, в состав защитного воска Окерин 2122 входят достаточно узкая парафиновая фракция с пиком C_{26} и более широкая фракция с пиком C_{32} со значительным содержанием высокомолекулярных изопарафинов.

Для получения более полной информации о составе защитного воска в качестве дополнительного метода исследования применен дифференциально-термический анализ.

В случае анализа смесей парафинов, являющихся кристаллическими веществами с четким термическим эффектом при фазовом переходе, в качестве способа идентификации ингредиентов целесообразным является метод дифференциально-термического анализа [4].

Результаты исследования образца защитного воска Окерин 2122 массой 30 мг, выполненного на приборе дифференциально-термического анализа высокого разрешения ДСК 500 при скорости нагрева $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, показаны на рисунке 2.

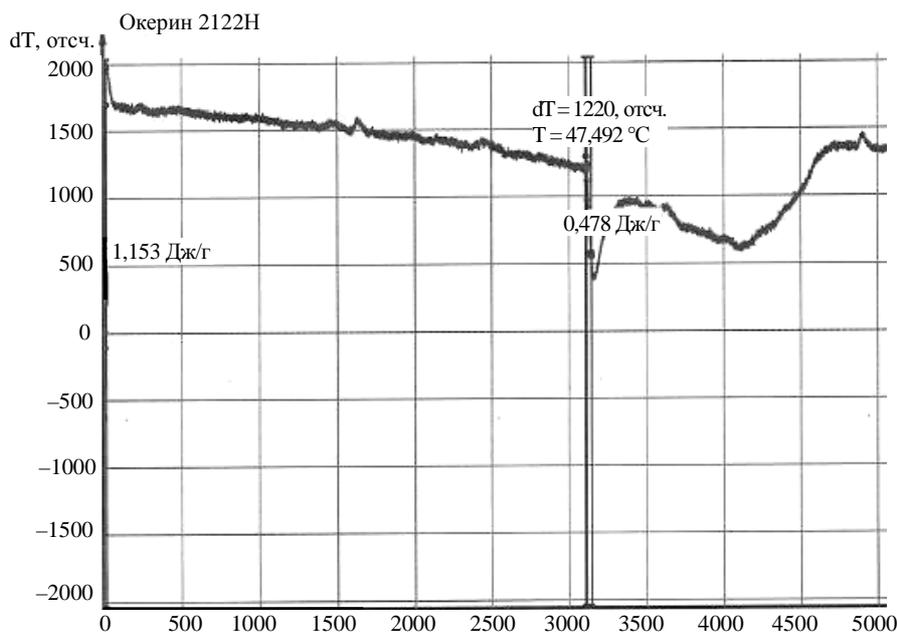


Рисунок 2. – Кривая дифференциального термического анализа защитного воска Окерин 2122

Приведенные в таблице 1 высокие значения вязкости и температуры плавления косвенно подтверждают преобладание в компаунде церезиновой фракции. Данные дифференциально-термического анализа (рисунок 2) также указывают на наличие двух фракций с различными пиками температур плавления. На рисунке 2 явно видно, что площади пиков фазового перехода компонентов с низкой и высокой температурами плавления заметно различаются. Учитывая, что по площади пика можно вычислить количество затраченной на фазовый переход теплоты и, следовательно, фракционный состав смеси, метод дифференциального анализа наравне с методом жидкостной хроматографии может быть использован для проектирования компаундов из известных ингредиентов. Преимущество метода дифференциально-термического анализа перед методом жидкостной хроматографии в случае кристаллизующихся веществ в скорости и простоте выполнения анализа.

Для определения возможности получения аналога исследуемого импортного защитного воска на основе отечественной сырьевой базы исследовали предоставленные ОАО «Нафтан» побочные продукты процесса депарафинизации вакуумных дистиллятов разных погонов. Анализ предоставленных ОАО «Завод горного воска» хроматограмм гачей различных фракций позволил определить границы и пиковые значения углеродных чисел каждой фракции. Результаты хроматографического анализа гачей ОАО «Нафтан» разных фракций представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Фракционный состав побочных продуктов депарафинизации вакуумных дистиллятов

Наименование фракции	Границы фракции	Пиковое значение фракции
Гач из погона ВД1	C ₂₀ ...C ₃₀	C ₂₆
Гач из погона ВД2	C ₂₅ ...C ₃₅	C ₃₀
Гач из погона ВД3	C ₂₉ ...C ₄₀	C ₃₄
Гач из погона ВД4	C ₃₄ ...C ₄₄	C ₃₈

Как видно из таблицы 2, наиболее близки по фракционному составу к исследуемому импортному образцу воска Окерин 2122 (см. таблицу 1) фракция гача, полученная из погона ВД1, и фракция гача, полученная из погона ВД3. Следует отметить, что содержание парафинов C₃₅ и выше в исследованной фракции из погона ВД4 значительно ниже, чем в защитном воске Окерин 2122, что указывает на применение в составе импортного защитного воска более высокомолекулярных церезинов.

Учитывая полученную информацию о составе импортного защитного воска и фракционном составе отечественных гачей, изготовлены компаунды, по фракционному составу примерно соответствующие составу воска Окерин 2122. На рисунке 3 приведена расчетная хроматограмма парафинового компаунда под названием «защитный воск ПГУ-14».

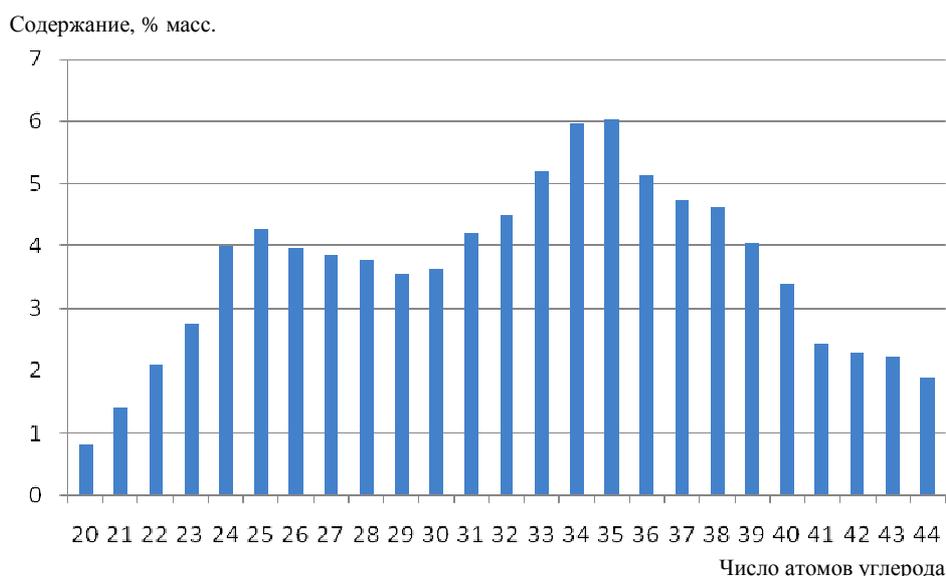


Рисунок 3. – Распределение углеводородов парафинового ряда защитного воска ПГУ-14

При составлении рецептуры защитного воска ПГУ-14 основной задачей было получение состава, максимально соответствующего аналогу. Для снижения содержания масла в полученном смесевом воске гачи из погонов ВД1, ВД2 и ВД3 были подвергнуты обезмасливанию методом потения на лабораторной установке до остаточного содержания масла около 2%. Для обеспечения соответствия фракционного со-

става композиции аналогу в части высокомолекулярных парафинов использовался петролатум с содержанием масла 8%. Последнее обстоятельство определило уровень содержания масла в компаундах – около 5%, что заметно превышает содержание масла в импортном аналоге. Следует отметить, что само по себе наличие масла в защитном воске не является показателем низкого качества. Технологии производства большей части отечественных защитных восков, предусматривающие использование гачей или петролатума, предопределяют высокий уровень содержания масла в продукте. При этом следует принимать во внимание, что минеральные масла, так же как и защитные воски, являются ингредиентами резиновых смесей, а повышенное содержание масла в воске может быть учтено корректировкой количества вовлекаемого масла.

Учитывая особенности производства и ранее имевшийся опыт получения парафиновых компаундов для иных целей, представлялось интересным определить возможность применения разработанной в Государственном предприятии «Институт нефти и химии» нефтяной церезиновой композиции по ТУ ВУ 190819222.005-2009 в качестве защитного воска для резин. Указанная композиция в своем составе, как и защитные воски, имеет парафиновый и церезиновый компоненты. В качестве высокоплавкого компонента при производстве церезиновой композиции использовался гач из погона ВД4, по своему составу и свойствам аналогичный неочищенному нефтяному церезину 65Н. Для моделирования состава композиции в качестве второго компонента применили парафин технический марки Т2, полученный очисткой методом потения гача из погона ВД1. Расчетный углеродный состав композиции церезиновой нефтяной приведен на рисунке 4.

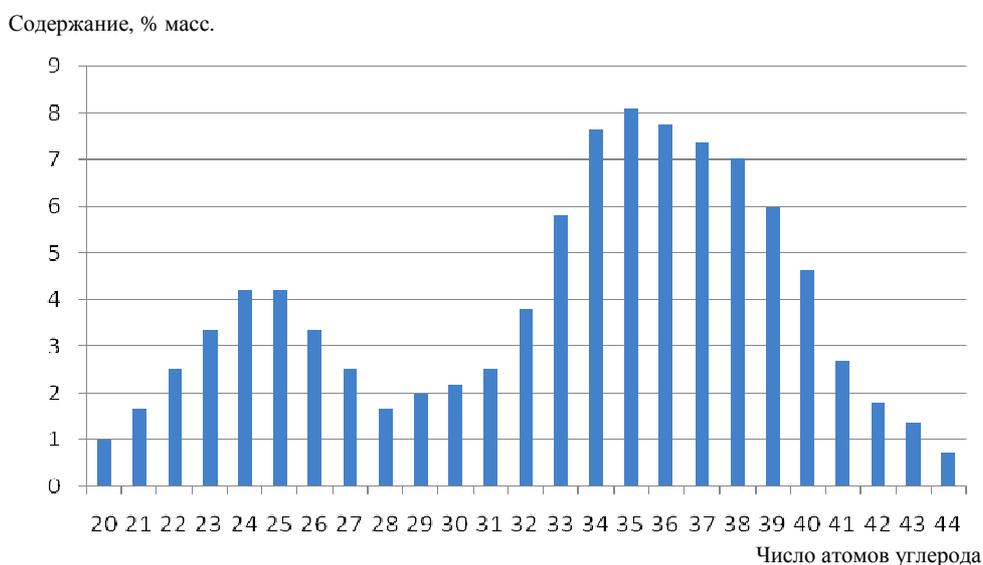


Рисунок 4. – Распределение углеводородов парафинового ряда композиции церезиновой нефтяной по ТУ ВУ 190819222.005-2009

Изготовленные образцы защитного воска описанных составов прошли весенне-летние атмосферные испытания в ОАО «Белшина». По итогам испытаний в течение двух сезонов установлено, что наилучший (ожидаемый) результат, сопоставимый с результатом от применения защитного воска Окерин 2122, получен при использовании в составе резиновой смеси опытного защитного воска ПГУ-14. Это можно объяснить близостью составов опытного компаунда (см. рисунок 3) и импортного аналога (см. рисунок 1).

Наиболее вероятной причиной худших показателей при испытаниях на стойкость к озоновому растрескиванию резиновой смеси с введением в качестве защитного воска композиции церезиновой нефтяной ТУ ВУ 190819222.005-2009 является отсутствие в составе микрокристаллических восков выше С44 (рисунок 4). Такой результат еще раз подтвердил оправданность зарубежного и отечественного опыта по применению в составе защитных восков высокоплавких церезинов.

Кроме решения проблемы обеспечения необходимого уровня показателей качества проектируемого защитного воска, немаловажной задачей является обеспечение экономической конкурентоспособности. Технологический процесс депарафинизации масел в ОАО «Нафтан» позволяет получить качественный смесевой продукт парафиновой группы с малыми затратами. Организация производства защитного воска непосредственно на нефтеперерабатывающем предприятии обеспечит конкурентное преимущество, обусловленное двумя факторами. Первый из них это то, что применяемый в ОАО «Нафтан» метод депарафинизации масел селективными растворителями позволяет получать парафины и церезины приемлемой

чистоты. Кроме этого, наличие двух технологических установок депарафинизации позволяет при одновременной работе на разных погонах получать компаунд требуемого фракционного состава. Проблема получения защитного воска для резин в удобной для потребителя форме также может быть решена использованием существующей на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» распылительной грануляционной установки полиэтиленового воска.

Заключение. Разработка технологий получения на отечественной сырьевой базе новых продуктов с повышенной добавленной стоимостью является ресурсом роста экономики Республики Беларусь. В нефтеперерабатывающей промышленности перспективным направлением для использования являются побочные продукты этого же производства.

Технологический аудит действующих производств совместно с современным методологическим и аналитическим инструментарием может быть эффективен при разработке новых продуктов и технологий их производства. Представленный алгоритм выполненной работы по разработке состава и технологии получения импортозамещающего аналога защитного воска для отечественной шинной промышленности может быть применен и для выполнения аналогичных работ по вовлечению в эффективный хозяйственный оборот имеющихся сырьевых ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защита от коррозии старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник : в 2-х т. ; под ред. А.А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – Т. 2 : Защита от коррозии старения и биоповреждений машин оборудования и сооружений.
2. Зуев, Ю.С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю.С. Зуев, Т.Г. Дегтева. – М. : Химия, 1986.
3. Казакова, Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М. : Химия, 1987.
4. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный термический анализ высокого разрешения в физикохимии гетерогенных конденсированных систем : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Ю.В. Мощенский. – Саратов, 2008.

Поступила 16.02.2018

PROCESSING OF MAKING PROTECTIVE WAX FOR RUBBER FROM BY-PRODUCTS OF THE DEPARAPHINIZATION PROCESSES OF OILS

A. MITINOV, E. SAFRONOVA

The article presents the results of work on determining the possibility of making an import-substituting analog of protective wax for rubbers on domestic raw materials. The expediency of using as protective wax's ingredients for rubbers of purified by-products of the process of deparaphinization of mineral oils is shown. An effective method for controlling the composition of paraffin compounds with the use of a differential thermal analysis instrument is proposed.

Keywords: protective wax, ozone aging, rubber, paraffin, ceresin, compound.