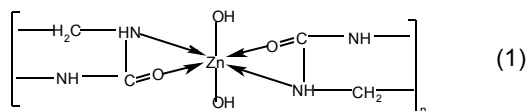


Винахід відноситься до металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру (ZnCOO) загальної формули:



де $n \leq 100$, який може бути використаний в якості активатора сірчаної вулканізації гумових сумішей на основі цис-1,4-ізопренового каучука та у промислових еластомерних композиціях, призначених для виготовлення каркасу та протектору шин, на основі каучука СКІ-3 та СКМС-30 АРКМ відповідно.

Відоме використання органічних сполук разом з оксидом цинку, наприклад, продукту конденсації сечовини з вторинним циклічним аліфатичним аміном як активатора вулканізації гумових сумішей для підвищення фізико-механічних властивостей гум [А.с. 673648 ССРС. Резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука / Ч.Л. Меламед, Г.А. Блох, А.В. Кузьмин, Г.И. Дружинина, С.С. Готарь, Г.И. Бородавко (ССРС). - №2388390/23-05; Заявлено 19.07.76; Опубл. 15.07.79, Бюл. №26 ДХТИ им. Дзержинского].

Однак, при введенні цього продукту спостерігається низький рівень швидкості вулканізації гумових сумішей та пружньо-міцносних характеристик гум.

Відоме застосування в якості активаторів сірчаної вулканізації дієнових каучуків сплавів оксида цинку з стеариноювою кислотою [Шутилин Ю.Ф., Пугач И.Г., Карманова О.В. О качестве резин, содержащих цинковые белила различных марок // Каучук и резина, - 1996. - №2. - С.43-45] або цинкових солей карбоксильних кислот з алкільними чи циклоалкільними групами та ароматичних карбоксильних кислот [Пат. 5302315 США, МКИ C09G003/00. Vulcanization activator method / Umland; Henning (Winsen/Luhe, Німеччина). - № 925237; Заявл. 03.08.92; Опубл. 12.04.94; НКИ 252/182.14. - 10с.].

Головними недоліками цих речовин є забезпечення невисокого рівня вулканізаційних характеристик гумових сумішей та фізико-механічних показників їх вулканізацій.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, за технічною суттю та ефекту, який досягається, є активатор сірчаної вулканізації дієнових каучуків - оксид цинку [Справочник резинщика. Материалы резинового производства / Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский / Под ред. П.И. Захарченко, - М.: Химия, 1971. - 268с.].

Оксид цинку - найбільш поширений активатор вулканізації каучуків загального призначення, але, з огляду на дефіцит сировинної бази України та зростання вимог до якості гумових сумішей й їх вулканізацій, до недоліків останнього можна віднести забезпечення низької швидкості вулканізації та відносного ступеню зшивання, а також - рівня фізико-механічних властивостей гум.

В основу винаходу покладена задача розширення та оновлення асортименту активаторів сірчаної вулканізації, покращуючих вулканізаційні та деякі фізико-механічні характеристики еластомерних композицій та їх вулканізацій.

Поставлена задача вирішується використанням металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($\text{Zn} \cdot \text{CFO}$) (1) як активатора сірчаної вулканізації гумових сумішей на базі дієнових каучуків:

а) модельна гумова суміш на основі каучука СКІ-3, що містить мелену сірку, альтакс, дифенілгуанідин, оксид цинку, стеаринову кислоту, неозон Д та діафен ФП;

б) гумова суміш, призначена для виготовлення каркасу шин на основі каучука СКІ-3, що містить мелену сірку, сульфенамід Ц, гексол 3В, модифікатор РУ, оксид цинку, каніфоль соснову, діафен ФП, ПЕНД, бензойну кислоту, масло ПН-6Ш, стеаринову кислоту, захисний віск ЗВП, бітум нафтовий АСМГ, технічний вуглець П-514 та П-323;

в) гумова суміш, призначена для виготовлення протектору шин на основі каучука СКМС-30 АРКМ, що містить мелену сірку, сульфенамід Ц, оксид цинку, стеаринову кислоту, фталевий ангідрид, стирол-інденову смолу, діафен ФП, ацетонаніл Р, масло ПН-6Ш, захисний віск та технічний вуглець П-245.

Продукт $\text{Zn} \cdot \text{CFO}$ (1) отримують при переробці цинквмісних відходів (шламів) хімічної мідеплавильної, металообробної промисловості, а також солеутримуючих стічних вод. Шлам або інші тверді відходи направляються на стадію азотнокислого вилучення, де у розчин переходять іони Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} . Одержання розчину азотнокислого цинку можливе за рахунок переводу більшої частини оксиду цинку у розчин з одночасним утворенням окису міді. Очищений від солей заліза та міді концентрований розчин азотнокислого цинку осаджують з сечовинформальдегідним олігомером.

Металополімерний композит на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($\text{Zn} \cdot \text{CFO}$) (1) уявляє собою сухий порошок сірого кольору з розміром часток 2-3мкм; розчиняється у концентрований соляній кислоті при нагріві до 80°C ; вміст гідроксиду цинку складає 50-60%; вологовмісність - не більше 7%.

Продукт $\text{Zn} \cdot \text{CFO}$ (1) розроблений на кафедрі технології неорганічних речовин в УДХТУ.

Винахід ілюструють приклади запропонованих гумових сумішей у порівнянні з відомими.

Приклад 1.

Активатор вулканізації $\text{Zn} \cdot \text{CFO}$ (1) у кількості 2,0-7,5мас.ч. вводять у модельну гумову суміш на основі каучука СКІ-3, їх рецептури наведені у таблиці 1.

Виготовлення гумових сумішей та випробування вулканізацій проводять у відповідності з діючими ДЕСТами та методиками [Лабораторный практикум по технологии резины. Основные процессы резинового производства и методы их контроля. - М.: Химия, 1977. - 168с.; Лабораторный практикум по технологии резины. Основные свойства резин и методы их определения. - М.: Химия, 1976. - 240с.].

Як видно з даних таблиці 2, введення продукту $\text{Zn} \cdot \text{CFO}$ (1), що заявляється, збільшує на 45-60% відносний ступінь зшивання та на 25-45% швидкість вулканізації, при цьому рівень більшості показників

фізико-механічних властивостей гум залишається на рівні відповідних показників гум, вміщуючих прототип, при одночасному покращенні опору роздиру та зростанні на 35-55% витривалості до втоми при багаторазових деформаціях.

Приведені дані табл. 2 свідчать, що оптимальною концентрацією металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($Zn \cdot CFO$) (1) є 2,5-5,0мас.ч. на 100,0мас.ч. каучука. Збільшення його вмісту вище 5,0мас.ч. призводить до невиправдано високої витрати нового активатора без суттєвого покращення технологічних, вулканізаційних характеристик еластомерних композицій та фізико-механічних властивостей гум.

Приклад 2.

Активатор вулканізації $Zn \cdot CFO$ (1) у кількості 3,0-5,0мас.ч. вводять у промислову гумову суміш каркасного типу на основі її каучука СКІ-3, рецептури наведені у таблиці 3. Гумові суміші готують у гумозмішувачі з об'ємом змішувальної камери 2л у 2 стадії: швидкість обертання роторів на першій стадії - 40об/хв, температура змішування - 135°C, час змішування 4'; швидкість обертання роторів на другій стадії - 30об/хв, температура змішування - 90-95°C, час змішування 2'30". Продукт $Zn \cdot CFO$ (1) вводять на вальцях після 1 стадії змішування.

Для вивчення дії активатора $Zn \cdot CFO$ (1) на фізико-механічні властивості гум у відповідності з діючими ДЕСТами та ТУ зразки вулканізують в електропресі при температурі 153°C на протязі 20 хвилин.

Результати реометрії гумових сумішей при 153°C, наведені у табл.4, показують, що введення активатора $Zn \cdot CFO$ (1) прискорює хід процесу сірчаної вулканізації, оскільки показник швидкості вулканізації зростає на 20-50% у порівнянні з відповідним значенням прототипу, та збільшує відносний ступінь зшивання. Крім того, покращуються пружньо-міцнісні та динамічні властивості вулканізацій гумових сумішей.

Таким чином, оптимальним вмістом металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($Zn \cdot CFO$) (1) є 3,0-4,0мас.ч. на 100,0мас.ч. каучука, оскільки при його введенні зверху 4,0мас.ч. спостерігається погіршення як вулканізаційних властивостей гумових сумішей, так і фізико-механічних показників їх вулканізацій.

Приклад 3.

Активатор вулканізації $Zn \cdot CFO$ (1) у кількості 3,0-10,0мас.ч. вводять у промислову гумову суміш протекторного типу на основі каучука СКМС-30 АРКМ, рецептури наведені у таблиці 5. Гумові суміші готують у гумозмішувачі з об'ємом змішувальної камери 2л у 2 стадії за режимом, аналогічним наведеному в прикладі 2

Визначення фізико-механічних властивостей

вулканізацій відбувається у відповідності з діючими ДЕСТами та ТУ.

Результати випробувань таблиці 6 свідчать, що введення металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($Zn \cdot CFO$) (1) у якості активатора сірчаної вулканізації зберігає показник відносного ступеню зшивання на рівні з сумішшю, вміщуючою прототип, при одночасному збільшенні швидкості вулканізації. Наявність у рецептурному складі металополімерного композиту, що заявляється, також сприяє покращенню деяких фізико-механічних властивостей гум: умовного напруження при 300%-му подовженні, витривалості до втоми при багаторазових деформаціях та опору розростанню тріщин.

Аналіз даних табл.6 дозволяє зробити висновок, що оптимальним вмістом композиту $Zn \cdot CFO$ (1) є 3,0-5,0мас.ч. на 100,0мас.ч. каучука, оскільки введення останнього більше 5,0мас.ч. призводить до погіршення якості еластомерних композицій та їх вулканізацій.

Використання металополімерного композиту на основі цинквмісного сечовинформальдегідного олігомеру ($Zn \cdot CFO$) (1), що заявляється, у якості активатора сірчаної вулканізації еластомерних композицій на базі ненасичених каучуків, дозволить розширити асортимент традиційних активаторів, покращити реометричні та фізико-механічні властивості гумових сумішей і їх вулканізацій, а також частково вирішити проблему застосування вторинної сировини.

Отримання продукту $Zn \cdot CFO$ (1) визначеного складу здійснюється на Придніпровському хімічному заводі (м. Дніпродзержинськ), продуктивність установки 100-300т/рік.

Таблиця 1

Склад модельних еластомерних композицій на основі каучука СКІ-3, мас.ч.

Найменування інгредієнтів	Шифр композиції			
	1	2	3	4
СКІ-3	100,0	100,0	100,0	100,0
Сірка мелена	1,0	1,0	1,0	1,0
Альтакс	0,6	0,6	0,6	0,6
Дифенілгуанідин	3,0	3,0	3,0	3,0
Оксид цинку	5,0	-	-	-
$Zn \cdot CFO$	-	2,5	5,0	7,5
Стеаринова кислота	2,0	2,0	2,0	2,0
Неозон Д	0,6	0,6	0,6	0,6
Діафен ФП	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблиця 2

Властивості модельних гумових сумішей та гум на основі каучука СКІ-3

Найменування показника	Шифр композиції			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Склад гумових сумішей, мас.ч.:				
Оксид цинку	5,0	-	-	-
Zn·СФО	-	2,5	5,0	7,5
Результати реометрії при 155°С:				
T _s , хв	1,0	1,0	1,2	1,1
t _{с90} , хв	5,5	4,1	5,0	5,0
ΔM, дН·м	8,5	12,5	13,6	13,8
R _v , н. ⁻¹	22,1	32,3	26,3	25,6
V _C , дН·м / хв	1,7	23,3	3,2	3,0
Властивості гум в оптимумі вулканізації:				
f ₃₀₀ , Мпа				
Н.у.	10,0	10,0	11,0	10,0
100°Сх24г	9,0	9,0	10,0	9,0
f _p , Мпа				
Н.у.	27,0	26,0	28,5	20,6
100°Сх24г	20,5	22,4	22,8	19,4
ε, %				
Н.у.	890,0	830,0	835,0	835,0
100°Сх24г	730,0	750,0	750,0	750,0
B, н./м				
Н.у.	39,0	41,0	43,0	40,0
100°Сх24г	28,0	38,0	39,0	31,0
H, ум. од.				
Н.у.	38,0	40,0	42,0	42,0
100°Сх24г	35,0	36,0	38,0	38,0
S, %				
Н.у.	62,0	65,0	69,0	68,0
100°Сх24г	60,0	66,0	64,0	64,0
N, тис. ц. (150%, 250 цикл/хв)				
Н.у.	37,3	57,8	49,3	39,8

Таблиця 3

Склад промислових гумових сумішей для виготовлення
каркасу шин на основі каучука СКІ-3, мас.ч.

Найменування інгредієнтів	Шифр композиції			
	1	2	3	4
СКІ-3	100,0	100,0	100,0	100,0
Сірка мелена	2,1	2,1	2,1	2,1
Сульфенамід Ц	1,1	1,1	1,1	1,1
Гексол ЗВІ	1,0	1,0	1,0	1,0
Модифікатор РУ	1,0	1,0	1,0	1,0
Оксид цинку	4,0	-	-	-
Zn·СФО	-	3,0	4,0	5,0
Каніфоль соснова	2,5	2,5	2,5	2,5
Діафен ФП	0,5	0,5	0,5	0,5
ПЕНД	1,0	1,0	1,0	1,0
Бензойна кислота	0,5	0,5	0,5	0,5
Масло ПН-6Ш	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеаринова кислота	1,5	1,5	1,5	1,5
Захисний віск	1,0	1,0	1,0	1,0
Бітум нафтовий АСМГ	5,5	5,5	5,5	5,5
ТВП-514	40,0	40,0	40,0	40,0
ТВ П-323	15,0	15,0	15,0	15,0

Таблиця 4

Властивості промислових гумових сумішей та гум
каркасного типу на основі каучука СКІ-3

Найменування показника	Шифр композиції			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Склад гумових сумішей, мас.ч.:				
Оксид цинку	4,0	-	-	-
Zn·СФО	-	3,0	4,0	5,0
Результати реометрії при 153°C:				
t _S , хв	5,1	5,4	5,1	5,2
t _{C90} , хв	16,0	12,3	14,3	16,0
ΔM, дН·м	33,5	35,5	34,5	31,0
R _V , кН. ⁻¹	9,2	14,0	11,0	9,3
Властивості гум в оптимумі вулканізації:				
F ₃₀₀ , Мпа				
Н.у.	14,0	14,3	13,7	13,4
f _p , Мпа				
Н.у.	22,4	22,6	23,0	23,0
ε, %				
Н.у.	450,0	500,0	480,0	470,0
B, кН./м				
Н.у.	108,0	108,0	105,0	105,0
H, ум. од.				
Н.у.	71,0	70,0	70,0	70,0
S, %				
Н.у.	35,0	36,0	36,0	36,0
N, тис. ц. (150%,250 цикл/хв)				
Н.у.	14,6	16,0	15,6	13,6
Міцність зв'язку з кордом 23 КНТС, визначена за Н-методом, Н				
Н.у.	235,0	235,0	234,0	229,0

Таблиця 5

Склад промислових гумових сумішей для виготовлення протектору шин на основі каучука СКМС-30 АРКМ, мас.ч.

Найменування інгредієнтів	Шифр композиції			
	1	2	3	4
СКМС-30 АРКМ	100,0	100,0	100,0	100,0
Сірка мелена	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфенамід Ц	1,2	1,2	1,2	1,2
Оксид цинку	3,0	-	-	-
Zn·СФО	-	3,0	5,0	10,0
Стеаринова кислота	2,0	2,0	2,0	2,0
Фтальовий ангидрид	0,5	0,5	0,5	0,5
Стирол-інденова смола	3,0	3,0	3,0	3,0
Каніфоль соснова	2,0	2,0	2,0	2,0
Діафен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0
Ацетонаніл Р	1,2	1,2	1,2	1,2
Масло ПН-6Ш	4,0	4,0	4,0	4,0
Захисний віск	1,0	1,0	1,0	1,0
ТВ П-245	60,0	60,0	60,0	60,0

Таблиця 6

Властивості промислових гумових сумішей та гум для виготовлення протектору шин на основі каучука СКМС-30 АРКМ

Найменування показника	Шифр композиції			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Склад гумових сумішей, мас.ч.:				
Оксид цинку	3,0	-	-	-
Zn·СФО	-	3,0	5,0	10,0
Результати реометрії при 153°C:				
t _S , хв	7,0	7,0	7,0	5,5
t _{C90} , хв	32,0	28,6	28,7	27,0

ΔM , дН·м		23,5	23,8	23,5	23,2
R_v , кн. ⁻¹		4,0	4,6	4,6	4,7
V_c , дН·м / хв		0,8	0,9	0,9	1,0
Властивості гум в оптимумі вулканізації:					
f_{300} , Мпа	Н.у.	10,1	11,3	11,4	11,5
f_p , Мпа	Н.у.	21,0	21,0	21,0	20,5
	120°Сх12г	11,3	11,8	11,6	11,2
ε , %	Н.у.	610,0	585,0	570,0	555,0
	120°Сх12г	310,0	300,0	300,0	310,0
B , кн./м					
H , ум. од.	Н.у.	78,0	78,0	78,0	79,0
	Н.у.	71,0	71,0	71,0	72,0
S , %	Н.у.	22,0	24,0	24,0	23,0
N , тис. ц. (150%,250 цикл/хв)	Н.у.	167,3	189,6	183,0	171,0
	120°Сх12г	8,6	20,5	27,8	20,8
Опір розростанню тріщин, тис. ц.					
	видимі	11,3	11,5	11,0	10,0
	до 12мм	100,7	99,4	92,0	91,2