



УКРАЇНА

(19) UA (11) 53099 (13) A

(51) 7 C08L9/00, C08K5/17, C08L79/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) ГУМОВОЛОКНЯНИЙ КОМПОЗИТ

1

2

(21) 2002031880

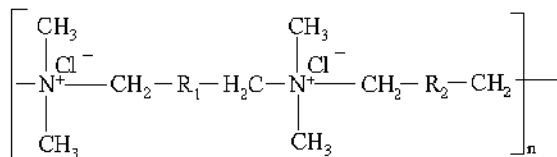
(22) 07 03 2002

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.

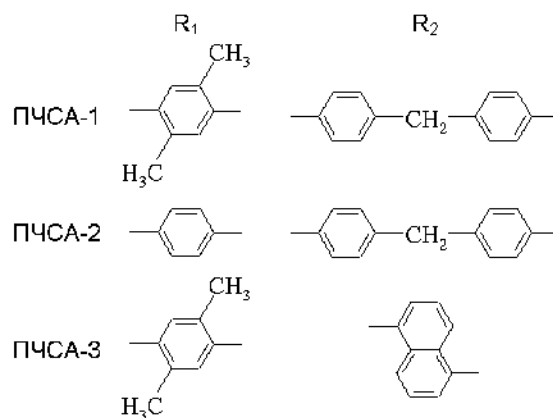
(72) Бурмістр Михайло Васильович, Суха Ірина
Валеріївна, Овчаров Валерій Іванович, Варивода
Ольга В'галивна(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Гумоволокняний композит (ГВК), який містить каучукovu основу - ізопреновий каучук марки СКІ-3, бутадієн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15, вулканізуючий агент, полімерну сірку, прискорювачі вулканізації - сульфенамід М, альтакс, активатори вулканізації та диспергатори - оксид цинку, стеаринову кислоту, стеарат натрію, наповнювач - технічний вуглець марки П-514, пом'якшувач та технологічні добавки - масло ПН-6ш, спецбтум марки АСМГ, стабілізатор діафен ФП, коротковолокняний поліамідний наповнювач, який відрізняється тим, що коротковолокняний поліамідний наповнювач попередньо модифікують полімерними четвертинними солями амонію (ПЧСА) загальної формули



n = 20 - 30

де



при наступних співвідношеннях компонентів в масових частинах

ізопреновий каучук марки СКІ-3	55 - 65
бутадієн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15	35 - 45
сірка полімерна	3,6 - 3,8
сульфенамід М	0,5 - 0,6
альтакс	0,1 - 0,2
оксид цинку	4,0 - 5,5
стеаринова кислота	0,3 - 0,6
стеарат натрію	1,2 - 1,5
технічний вуглець П-514	40 - 45
масло ПН-6ш	3,5 - 4,0
спецбтум АСМГ	7,0 - 9,0
діафен ФП	0,5 - 1,0
поліамідне волокно модифіковане ПЧСА	10 - 25

Винахід відноситься до гумової промисловості і може бути використаний для виготовлення гумоволокняних композитів з покращеними технічними властивостями для шин та гумотехнічних виробів

Відомий гумоволокняний композит (ГВК) [Дзюра Е. А., Волченко Л. М., Маркова И. В. Резиноволкнистые композиты. Свойства и применение в производстве шин // Совершенствование качества

и технологии производства крупногабаритных и сельскохозяйственных шин - М. ЦНИИТЭнефтехим - 1990 - С. 104 - 109], який містить (в масових частинах (мас.ч)) каучукovu основу цис-1,4-поліізопреновий каучук марки СКІ-3 (60), бутадієн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15 (40), вулканізуючий агент полімерна сірка (3,6), прискорювачі вулканізації сульфенамід М (0,6), ді(2-бензтіазоліл)дисульфід - альтакс (0,2), актива-

(13) A

(11) 53099

(19) UA

тори вулканізації та диспергатори оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (0,5), стеарат натрію (1,5), наповнювачі технічний вуглець марки П-514 (45), коротковолокняний поліамідний наповнювач (20), пом'якшувач та технологічні добавки масло ПН-6ш (4,0), спецбтум марки АСМГ (8,0), стабілізатор діафен ФП (1,0)

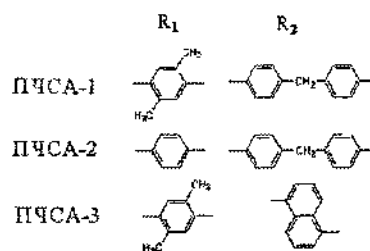
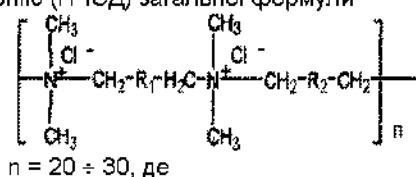
Але ефект, який досягається від наповнення композита коротковолокняним поліамідним наповнювачем (поліамідне волокно), недостатній. Технічні властивості отриманого ГВК залишаються низькими і не відповідають сучасним вимогам за причини низької адгезійної міцності між волокном та матрицею композита. Підвищення адгезійної міцності між волокном та матрицею досягається за рахунок введення адгезійно-активних модифікаторів гумових сумішей [Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М. Коротковолокнистые наполнители. Способы получения, свойства и области применения - М. ЦНИИТЭнефтехим, - 1992 - 72с]

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої є композиція, що містить компоненти при наступному співвідношенні: цис-1,4-поліізопреновий каучук марки СКІ-3 (60), бутадиєн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15 (40), вулканізуючий агент полімерна сірка (3,8), прискорювачі вулканізації сульфенамід М (0,6), ді(2-бензотіазоліл)дисульфід - альтакс (0,2), активатори вулканізації та диспергатори оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (0,5), стеарат натрію (1,5), наповнювачі технічний вуглець марки П-514 (45), коротковолокняний поліамідний наповнювач (20), пом'якшувач та технологічні добавки масло ПН-6ш (4,0), спецбтум марки АСМГ (8,0), стабілізатор діафен ФП (1,0) та додатково містить об'ємний модифікатор типу метафеніленбісмаleineїмід (МФБМ) в кількості 3 - 6 мас.ч [Богуславский Д.Б., Дзяюра Е.А., Волченко Л.М., Килко В.П. Метафеніленбісмаleineїмід - химический модификатор многоцелевого назначения для шинных резин // Каучук и резина - 1989 - №3 - С. 17 - 19] (ПРО-ТОТИП)

Використання модифікатора МФБМ значно підвищує адгезійну міцність поліамідного волокна з гумою, але технологічні та фізико-механічні властивості ГВК потребують покращення, а сам МФБМ має велику вартість.

Задачею винаходу є удосконалення складу гумоволокняного композиту з метою підвищення технологічних властивостей та фізико-механічних показників гумоволокняних композитів.

Поставлена мета досягається тим, що у гумоволокняний композит, який містить каучук, вулканізуючий агент, прискорювачі вулканізації, наповнювач, пом'якшувач та технологічні добавки, стабілізатор, модифікатор, вводять коротковолокняний поліамідний наповнювач, який, згідно винаходу, попередньо модифікують водорозчинними нетоксичними полімерними четвертинними солями амонію (ПЧСД) загальною формулою



при наступних співвідношеннях компонентів в масових частинах

ізопреновий каучук марки СКІ-3	55 - 65
бутадиєн-метилстирольний каучук марки СКМС-30 АРКМ-15	35 - 45
сірка полімерна	3,6 - 3,8
сульфенамід М	0,5 - 0,6
альтакс	0,1 - 0,2
оксид цинку	4,0 - 5,5
стеаринова кислота	0,3 - 0,6
стеарат натрію	1,2 - 1,5
технічний вуглець П-514	40 - 45
масло ПН-6ш	3,5 - 4,0
спецбтум АСМГ	7,0 - 9,0
діафен ФП	0,5 - 1,0
поліамідне волокно модифіковане ПЧСА	10 - 25

Модифікацію коротких поліамідних волокон проводять в водних розчинах ПЧСА із розрахунку 0,25, 0,75, 1,25 масових % ПЧСА на поверхні волокна. Виготовлення ГВК проводять в три стадії

I - виготовлення маточної гумової суміші у лабораторному гумозмішувачі,

II - введення сірки та прискорювачів вулканізації на вальцях,

III - введення коротковолокняного поліамідного наповнювача, модифікованого ПЧСА на вальцях

Визначення технологічних та фізико-механічних властивостей гумоволокняних композитів проведено згідно стандартів ГОСТ 12535-84, ГОСТ 10722-84, ГОСТ 270-75, ГОСТ 262-93, ГОСТ 263-75, ГОСТ 20418-75, ГОСТ 12251-77, ГОСТ 9 024-74, ГОСТ 269-66

Приклад 1. В табл. 1 наведені співвідношення компонентів ГВК включаючи ПРОТОТИП, базовий варіант та дослідні складки з коротковолокняним поліамідним наповнювачем модифікованим ПЧСА. В табл. 2 наведені технологічні та фізико-механічні властивості гумоволокняних композитів з модифікованим поліамідним волокном в залежності від концентрації полічетвертинної солі амонію ПЧСА-1 на його поверхні, ГВК використаних в якості ПРО-ТОТИПУ та базового варіанту.

У зв'язку з тим, що експеримент по оцінці впливу вмісту коротковолокняного поліамідного наповнювача та концентрації ПЧСА на його поверхні (як модифікатора), проведено за схемою В Клеймана (фиг. 1), то аналіз планованого експерименту виконано шляхом побудови ліній рівних значень контрольованих показників ГВК (фиг. 2 - 10). В цілому встановлено, що зміна показників властивостей ГВК від досліджених факторів протікає за нелінійною залежністю.

Модифікація ПЧСА поліамідного волокна викликає підвищення когезійної міцності ГВК (фіг 2) Не впливаючи на стійкість композитів до підвulkanізації (фіг 3) і швидкість підвulkanізації (фіг 4), згідно даних випробувань на вискозиметрі Муни при 130°C, ПЧСА-1 призводить до нівелювання негативного впливу значних (до 25мас ч) концентрацій поліамідного волокна на швидкість та ступінь (фіг 5 - 6) сірчаної вулканізації ГВК при 153°C Встановлена позитивна дія ПЧСА-1 на підвищення рівня показників умовної міцності при розтягуванні (фіг 7), коефіцієнта анізотропії по умовній міцності (фіг 8), опору роздиранню (фіг 9) при одночасному зниженні теплоутворення ГВК (фіг 10) Суттєвого впливу ПЧСА-1 як модифікатора поліамідного волокна на інші властивості ГВК не виявлено

Приклад 2 В табл 3 наведені співвідношення компонентів ГВК включаючи, ПРОТОТИП та дослідні склади з коротковолокняним поліамідним наповнювачем модифікованим ПЧСА В табл 4 наведені технологічні та фізико-механічні властивості гумоволокняних композитів з модифікованим ПЧСА-1, ПЧСА-2, ПЧСА-3 поліамідним волокном

Результати випробувань ГВК для посадкової частини масивних шин з поліамідним волокном та різними за будовою ПЧСА свідчать в цілому про суттєвий вплив модифікаторів на технологічні та фізико-механічні властивості гумоволокняних композитів (табл 4) При близькій до контрольної ком-

позиції (ПРОТОТИПУ) когезійній міцності ГВК з модифікованим волокном відрізняються зниженням в'язкості за Муни при 100°C на 8 - 13%, деяким зниженням стійкості до підвulkanізації (в безпечній для переробки часовій зоні) та прискоренням підвulkanізації при 130°C, що співпадає з результатами оцінки кінетичних параметрів вулканізації t_b , t_{c90} R_v за даними випробувань ГВК на реометрі "Монсанто" при 153°C (табл 3, 4) Особливістю фізико-механічних властивостей ГВК з модифікованим ПЧСА волокном (шифри ОС-7, ОС-8, ОС-9) є підвищення коефіцієнта анізотропії вулканізації за умовною міцністю (подовж лінії капандрування) в 1,4 - 1,5 рази відносно контрольної композиції шифру К-1 (ПРОТОТИПУ), підвищення умовної міцності при розтягуванні вповдовж лінії капандрування на 5 - 26%, зниження теплоутворення відносно ПРОТОТИПУ (табл 3, 4)

При рівній концентрації модифікатора ПЧСА на поверхні волокняного наповнювача максимальний позитивний вплив на технологічні та фізико-механічні властивості ГВК спостерігається в присутності волокняного наповнювача модифікованого полімерною четвертинною сіллю амонію типу ПЧСА-3 (табл 3, 4)

Як слідує з наведених прикладів (табл 2, 4), запропоновані гумоволокняні композити в порівнянні з відомим характеризується кращими технологічними властивостями та поліпшеними фізико-механічними показниками

Таблиця 1

Склади досліджених композицій з масових частинях

Компоненти	Дослідні склади							
	Базовий варіант	ПРОТОТИП	ОС-1	ОС-2	ОС-3	ОС-4	ОС-5	ОС-6
I етапи								
СКІ-3	60,0	60,0	55,0	65,0	60,0	60,0	60,0	60,0
СКМС-30АРКМ-15	40,0	40,0	35,0	45,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Оксид цинку	5,0	5,0	4,0	5,5	5,0	5,0	5,0	5,0
Стибітил АСМГ	8,0	8,0	7,0	9,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Драфен ФП	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Масло ПН-оп	4,0	4,0	3,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Стеаринова кислота	0,5	0,5	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Стеарат натрію	1,5	1,5	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Технічний вугілля								
П-514	45,0	45,0	40,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
II етапи								
Сірка полімерна	3,8	3,8	3,6	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Сульфенамід М	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Альтакс	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
III етапи								
Поліамідне волокно	20,0	20,0	-	-	-	-	-	-
ПВ модифіковане								
ПЧСА-1								
ПВ/ПЧСА-1 (0,25)	-	-	10,0	25,0	-	-	-	-
ПВ/ПЧСА-1 (1,25)	-	-	-	-	25,0	10,0	-	-
ПВ/ПЧСА-1 (0,75)	-	-	-	-	-	-	20,0	15,0
МФБМ	-	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Таблиця 2

Технологічні та фізико-механічні властивості ГВК

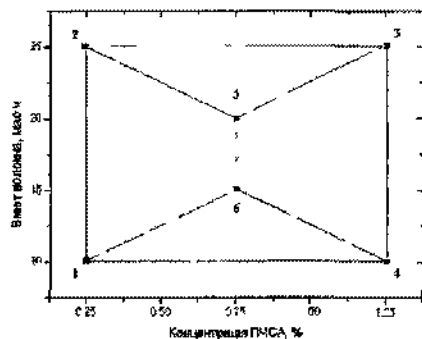
Властивості	Шифр суміші					
	Висновки випробування	ОС-1 (ПРОТОПІД)	ОС-2	ОС-3	ОС-4	ОС-5
Технологічні властивості						
Коефіцієнт розтягності МПа	3,72	4,20	5,53	5,68	4,30	4,85
Відношення до МПа (при 100°C), ум од	56	51	44	47	50	47
Результати розтягнення при 153°C						
M ₀ , Н м	0,50	0,55	0,45	0,50	0,50	0,56
ΔL, м	2,50	4,00	5,50	4,00	4,50	5,50
M ₀ до M ₀ , Н м	3,70	5,00	4,68	4,35	5,10	4,98
M ₀ до M ₀ , Н м	3,10	4,45	4,23	3,85	4,60	4,42
тощо ΔL	13,0	27,5	34,0	37,0	28,5	33,0
R ₀ до R ₀	9,92	4,25	3,51	10,9	4,54	3,64
V ₀ , Н м/с	0,25	0,16	0,13	0,11	0,18	0,17
Фізико-механічні властивості						
Умовна щільність при розтягуванні, ρ, МПа	9,5	19,7*	11,1*	16,3	24,0	13,9
	5,4	6,8	6,8	7,9	7,5	8,1
Відношення подовження, ε, %	55,0	32,5	25,5	35,6	32,0	28,7
	367,5	102,5	156,0	105,0	107,5	120,0
Опір розтягу, МПа	89,8	109,6	82,1	111,6	116,8	112,2
	71,1	91,3	82,6	102,8	83,7	110,1
Повислення анізотропії	1,8	2,0	1,7	2,1	3,1	2,3
Твердість, ум од	82,0	85,0	79,0	87,0	86,0	81,0
Липкість	36,0	38,0	38,0	38,0	34,0	36,0
100°C	48,0	46,0	48,0	51,0	50,0	46,0
Скочування, м²/Дж	156,0	234,0	156,0	169,0	367,0	91,0
Температура розтягу при опівненні (16%), °C	87,0	100,0	88,0	107,0	85,0	82,0

Примітка: * В таблицю введено результати випробувань ГВК за допомогою ланки каландрування, а в знаменнику - потері ланки каландрування

Таблиця 3

Система досліджуваних композицій в масових частинах

Композиції	Шифр ГВК			
	К 1 (ПРОТОПІД)	ОС 7	ОС 8	ОС 9
Каучук ССД-3	60,0	60,0	60,0	60,0
Каучук	40,0	40,0	40,0	40,0
СКМС-30АРКМ-15				
Волокно цинкове	5,0	5,0	5,0	5,0
Спеціалізований АСМГ	8,0	8,0	8,0	8,0
Дифен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0
Масло ПН 6Ш	4,0	4,0	4,0	4,0



План експерименту за схемою В. Хеймана по оцінці впливу вмісту поліамідного волокна та концентрації модифікатора ПЧСА на властивості ГВК

Фиг 1

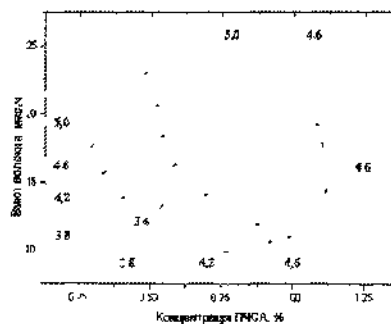
Стеаринова кислота	0,5	0,5	0,5	0,5
Стеарат натрію	1,5	1,5	1,5	1,5
ТВ П-514	45,0	45,0	45,0	45,0
Сира полімерна	3,8	3,8	3,8	3,8
Сульфенат М	0,6	0,6	0,6	0,6
Альтакс	0,2	0,2	0,2	0,2
Поліамідне волокно	20,0	-	-	-
Поліамідне волокно модифіковане ПЧСА	-	-	-	-
ПВ/ПЧСА-1 (1,25)	-	20,0	-	-
ПВ/ПЧСА-2 (1,25)	-	-	20,0	-
ПВ/ПЧСА-3 (1,25)	-	-	-	20,0
Модифікатор МФА-А1	5,0	5,0	5,0	5,0

Таблиця 4

Технологічні та фізико-механічні властивості ГВК для посадкової частини масинок шпиза поліамідним во волокном модифікованим різним ПЧСА

Показники	Шифр ГВК			
	ОС 1 (ПРОТОПІД)	ОС 7	ОС 8	ОС 9
Технологічні властивості				
Коефіцієнт розтягності, Н	32	30	32	33
Результати випробувань на пружину Мунд				
в шпизі за Мунд при 100°C, ум од	60	55	54	52
час подовження при 130°C, м	40	40	39	35
показник швидкості подовження, ΔL, м	5,0	4,0	4,0	5,0
швидкість подовження, 30/ΔL, ум од	6,0	7,5	7,5	6,0
Результати випробувань на розтяг				
Модуль пружності при 153°C	8,0	8,3	8,4	8,0
максимальний момент кручення, М ₀ , Н м	45,9	45,3	46,3	44,7
максимальний момент кручення, М ₀ , Н м				
різниця між максимальним та мінімальним моментами кручення ΔM = M ₀ - M ₀ , Н м	37,9	37,2	37,0	36,7
час початку вузлявання, t ₀ , хв	3,5	3,3	3,3	3,6
час досягнення оптичного розтягання, t ₀ , хв	19,1	18,4	18,3	19,0
коєф. ш	6,4	6,6	6,7	6,4
швидкість вузлявання, R ₀ , м/с				
Фізико-механічні властивості				
Умовна щільність при розтягуванні, МПа	12,3/5,8*	12,9/4,3	15,5/5,2	14,6/4,5
Відношення подовження, %	40/105	35/130	35/105	40/155
Опір розтягу, МПа	38,7/39,2	34,4/38,8	34,4/31,3	37,8/36,4
Коефіцієнт анізотропії за умовною шпизою	2,12	3,04	3,00	3,28
Твердість, ум од	8,0	8,1	8,2	8,0
Температура розтягу, °C (ε=16%)	77	74	76	74

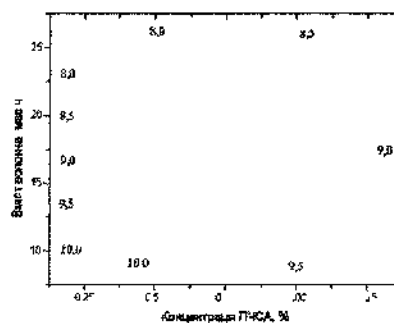
Примітка: * Показники подовж (чисельник) та потері (знаменник) ланки каландрування



Вплив вмісту поліамідного волокна та концентрації ПЧСА на коефіцієнт шпизу (МПа) ГВК

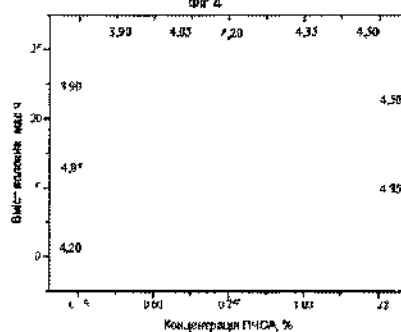
Фиг 2

10



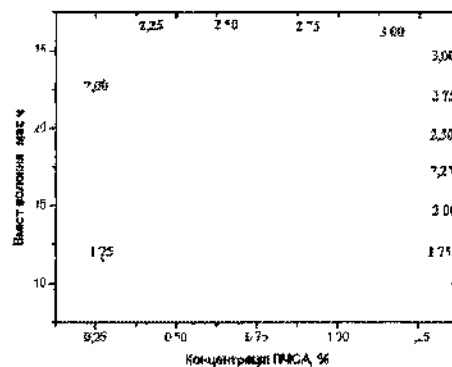
Влияние водного полиамидного волокна на концентрацию ПЧСА на поверхности подвулканизации (а) и ГВК

PH 4



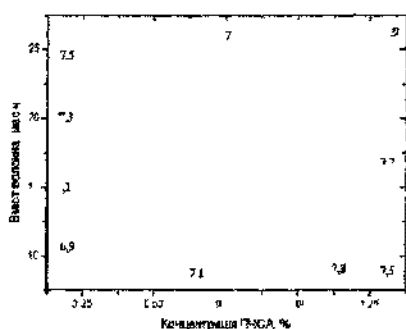
Влияя на форму подающего восточная та концентрация ПЧСА на резинидо
наз максималными та минимальными моментами кручения (AM H м) ГВК

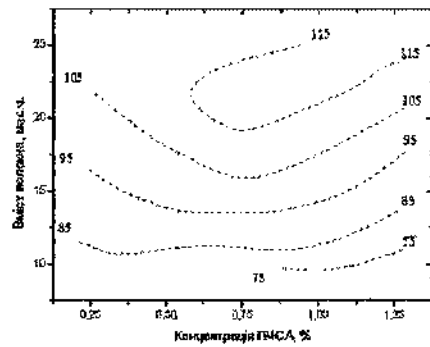
પ્રશ્ન ૩



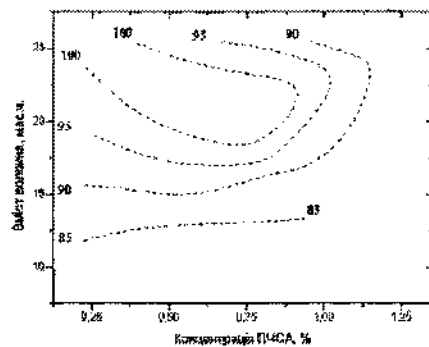
Влияє разом з поперечного воююна та концентрації ГЧСА на
коэффициент анизотропії по умовній мінливості ГВК

ΦΙΓ 8





а)



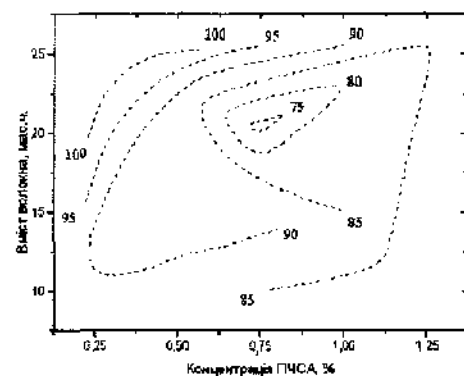
б)

Вплив вмісту поліамідного волокна та концентрації ПЧСА на опір роздиранню (кН/м) ГВК:

а) вздовж лінії каландрування,

б) поперек лінії каландрування.

Фіг.9



Вплив вмісту поліамідного волокна та концентрації ПЧСА на теплоутворення (°C) ГВК.

Фіг.10