

Изобретение относится к способу получения модификатора на основе гексаметилентетрамина, который может быть использован в резино-технической промышленности для повышения прочности связи резин с армирующим материалом.

Наиболее эффективными в настоящее время являются модификаторы на основе гексаметилентетрамина (ГМТ), который при температуре вулканизации распадается на отдельные фрагменты, способные образовывать химические связи с армирующим материалом [1].

При этом с целью уменьшения летучести, ГМТ связывают в молекулярные комплексы или конденсаты с соединениями, имеющими подвижный атом водорода. В качестве таких соединений наиболее широко применяются двухатомные фенолы и их производные, чаще всего - резорцин, как наиболее эффективный и экологически безопасный.

Известен способ получения модификатора путем взаимодействия ГМТ с резорцином или другими фенольными производными в водном растворе или хлороформе [2].

-Процесс состоит из следующих стадий:

- диспергирование и растворение ГМТ;
- диспергирование и растворение фенольного компонента;
- совмещение растворов ГМТ и фенольного компонента;
- фильтрация;
- сушка.

К недостаткам данного способа относится многостадийность и большая длительность процесса, опасность работы с легколетучим растворителем в случае использования хлороформа (или наличие сточных вод при использовании воды).

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения модификатора путем взаимодействия ГМТ с резорцином в твердой фазе в дезинтеграторе с предварительным смешением компонентов в смесителе с зет-образной мешалкой [3].

Недостатком этого метода является использование резорцина - технически труднодоступного и, вследствие этого, дорогостоящего продукта, так как его получают щелочным плавлением динатриевой соли М-дисульфокислоты бензола в течение 6 часов при 340°C или при 450-500°C в атмосфере инертного газа с последующей экстракцией нейтрализованного раствора плава [4].

Задачей предлагаемого изобретения является усовершенствование способа получения модификатора армированных резин путем использования иного связующего компонента с подвижным атомом водорода, позволяющего получить удовлетворительные прочностные характеристики материала и тем самым удешевить продукт.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения модификатора армированных резин на основе гексаметилентетрамина, включающем взаимодействие в твердой фазе гексаметилентетрамина с компонентом, имеющим подвижный атом водорода, согласно изобретению в качестве компонента с подвижным атомом водорода используют мочевины в количестве 0,5-1,1 моль на 1 моль гексаметилентетрамина, процесс проводят в присутствии не более 5.3% (от массы загруженных компонентов) кислот катализаторов, предпочтительнее кислот солей, или перекисных соединений, предпочтительнее солей пероксидных кислот.

При этом использование концентрированных или разбавленных кислот не желательно, так как требует коррозионно-стойкого исполнения оборудования.

Процесс проводят в устройствах, обеспечивающих смешение, давление и сдвиг. Например, в шаровых мельницах, шнековых смесителях, жерновых мельницах, дисмембраторах и т.п. Время обработки исходной смеси зависит от типа применяемого оборудования. Степень завершенности процесса определяют по началу образования нерастворимого в воде продукта. Контрольной точкой, по которой судят о завершении процесса образования модификатора, является проба на растворимость. Растворимость определяют визуально на рефрактометре ИРФ-23 или другом аналогичном приборе путем измерения показателя преломления. При этом помутнение водного раствора модификатора или увеличение показателя преломления свидетельствует об окончании процесса.

Модификатор - гексаметилентетраминмочевина по описываемому способу получают в виде порошка или гранул цилиндрической и неправильной формы от белого до серовато-кремового цвета. Продукт размягчается при нагревании и благодаря этому хорошо распределяется в резиновых смесях, при этом обеспечивается высокая прочность связи резины с армирующим материалом. Так предел прочности при разрыве равен 9.8-12.8 МПа при норме 9.8 МПа (ТУ 38-305-66-17-91), прочность связи между прокладками - 6.3-7.9 н/мм при норме 6.0 (ткань ТТЛ-700), относительное удлинение - 510-570% при норме 500% (табл.2).

Пример 1. 560.76 г ГМТ. 240.24 г мочевины (мольное соотношение 1:1) и 38 г бисульфата калия (4.7% от массы ГМТ и мочевины) загружают в шаровую мельницу. Корпус мельницы керамический, объем 5 л, скорость вращения 60 об/мин. В качестве мелющих тел используют металлические шары диаметром 30 мм и массой 125 г. Время размолва реакционной массы - 60 мин.

Навеску продукта в количестве 10 г растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Содержимое взбалтывают в течение 6 мин при 20-25°C. Помутнение раствора свидетельствует о завершенности процесса.

При определении завершенности процесса с использованием рефрактометра анализ выполняют следующим образом.

Готовят растворы исходной смеси и полученного продукта растворением навесок по 10 г в 200 мл дистиллированной воды при 20-25°C. Растворы фильтруют через фильтр "белая лента" и измеряют показатели преломления. Увеличение показателя преломления раствора продукта по сравнению с раствором исходной смеси на 3 единицы в третьем знаке после запятой свидетельствует об окончании процесса.

Полученный модификатор на основе гексаметилентетрамина - гексаметилентетраминмочевина обеспечивает прочность связи резиновой смеси 66-102 с тканью ТПА-200-4,6 н/мм, с тканью ТТЛ-700-7,2 н/мм.

Условия примеров 2-5, выполняемых в шаровой мельнице, приведены в табл. 1. Завершение процесса определяли путем измерения показателя преломления на рефрактометре аналогично примеру 1.

Результаты испытаний модификаторов, полученных по всем примерам, приведены в табл.2.

Пример 6. Исходные компоненты ГМТ в количестве 14,02 кг, мочевины в количестве 4,80 кг (мольное соотношение равно 1:0,8) и 0,99 кг бисульфата калия (5,3% от массы ГМТ и мочевины) загружают в смеситель емкостью 0,075 м³, снабженный зет-образной мешалкой. Время смешения 5 мин. Подготовленную реакционную массу из нижней части смесителя выгружают в загрузочный бункер жернового измельчителя, в котором происходит перетирание реагентов между плоскими жерновами - верхним неподвижными нижним подвижным. Скорость вращения жерновов - 450 об/мин, производительность измельчителя -100 кг/час. Продукт дает прочность связи резиновой смеси 66-102 с тканью ТТЛ-700 7,9 н/мм.

Пример 7. В смеситель емкостью 0.5 м с зет-образной мешалкой загружают 117,0 кг гексаметилентетрамина, 50,0 кг мочевины (мольное соотношение равно 1:1) и 8,3 кг бисульфата калия (5% от массы ГМТ и мочевины). Время смешения компонентов 10 мин. Подготовленную реакционную массу через пневмоклапан выгружают в бункер и при помощи весового дозатора непрерывно подают в реактор со скоростью 250 кг/час. Реактор представляет собой аппарат горизонтального типа, снабженный осциллирующим шнеком, транспортирующим реакционную массу от загрузочного к выгрузочному отверстию. Компоненты вступают в реакцию в процессе сдвигания и трения между шнеком и пальцами, закрепленными на внутренней поверхности реактора. Полученный модификатор обеспечивает прочность связи резины - 66-102 с тканью ТТЛ-700 6,8 н/мм.

Предлагаемый способ позволяет использовать технически доступное дешевое сырье - мочевины вместо дорогостоящего, технически труднодоступного резорцина и получать продукт, удовлетворяющий потребительским свойствам при использовании его в качестве модификатора многослойных резин.

Т а б л и ц а 1

№ № п.п.	Количество загру- женных компонен- тов		Мольное соотно- шение ГМТ:мо- чевина	Наименование ка- тализа- тора	Количе- ство ка- тализа- тора	% ката- лизато- ра от суммы компо- нентов	Время, мин
	ГМТ, г	мочеви- на г					
2	560,75	264,26	1:1,1	персульфат аммония	48,3	5,3	60
3	560,76	216,22	1:0,9	бисульфат калия	28,0	3,6	90
4	560,76	180,20	1:0,75	бисульфат натрия	38,9	5,3	60
5	560,76	120,12	1:0,5	персульфат калия	35,8	5,3	120

Таблица 2

Наименование показателей		Норма не менее	Результаты испытаний продуктов по примерам 1-7						
			1	2	3	4	5	6	7
1	Предел прочности при разрыве, МПа	9,8	11,5	9,8	11,5	10,5	10,5	12,8	10,8
2	Относительное удлинение, %	500	510	520	520	530	510	570	520
3	Прочность связи между прокладками в слоях, н/мм								
	ткань ТЛА-200	4,5	4,6	-	-	-	-	-	-
	ткань ТТЛ-700	6,0	7,2	6,3	8,0	6,9	6,0	7,9	6,8