



УКРАЇНА

(19) UA (11) 56961 (13) U  
(51) МПК (2011.01)  
C08K 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АКТИВАТОРА ВУЛКАНІЗАЦІЇ ГУМ

1

2

(21) а200706230

(22) 05.06.2007

(24) 10.02.2011

(46) 10.02.2011, Бюл.№ 3, 2011 р.

(72) ШИЛО ВАЛЕРІЙ ВІТАЛІЙОВИЧ, КУЛАГА ТЕ-  
ТЯНА ЄВГЕНІЙВНА, ТЕРЛІКОВСЬКИЙ ЄВГЕНІЙ  
ВАСИЛЬОВИЧ

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-  
ЛЬНІСТЮ "ФІРМА ЕКО-ТМ"

(57) Спосіб одержання активатора вулканізації гум, що включає змішування оксиду цинку з каоліном в присутності поверхнево-активної речовини (ПАР), який **відрізняється** тим, що як ПАР використовують стеаринову кислоту при наступному масовому співвідношенні компонентів, мас. %:

оксид цинку	30,0...50,0
стеаринова кислота	3,0...5,0
каолін	решта до 100

і змішування здійснюють з енергією 20-100 кДж/кг.

Корисна модель відноситься до використання неорганічних або низькомолекулярних органічних речовин як компонентів для композицій на основі високомолекулярних сполук, зокрема до способів одержання активаторів вулканізації гум на основі оксидів металів.

Найширше як активатор вулканізації гум загального призначення використовують оксид цинку [Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. - М.: Химия, 1978. - 528 с.] [1]. Оксид цинку характеризується стабільністю структуруючої здатності, покращує технічні властивості гум, підвищує модуль, опір розриву і роздиру, а також динамічну витривалість гум.

Як недолік слід підкреслити його високу вартість і виснаженість світових запасів цинку. Це спонукає до пошуків способів одержання більш дешевих, однак не менш ефективних, активаторів вулканізації на основі оксиду цинку.

Відомий спосіб одержання композиційного активатора вулканізації гум шляхом змішування оксиду цинку з органічними інгредієнтами гум, в основному меркаптоімідазоліном, поліізобутиленом, толуолгуанідином [Справочник резинщика. Материалы резинового производства. - М.: Химия, 1971. - 608 с.] [2].

Недоліком відомого способу одержання активатора вулканізації є його значна вартість, що перевищує вартість самого оксиду цинку за рахунок високої вартості органічних складових.

Найбільш близьким до корисної моделі за технічною суттю і результатом, що досягається. є спосіб одержання активатора вулканізації гум [Ше-

вцова В. К., Піцик В. А., Цибенко В. Д. та інші. Розробка, дослідження та впровадження композиційних активаторів вулканізації гум. /Хімічна промисловість України. - 1997. - №3. - С.21-25] [3]. Спосіб одержання композиційного активатора вулканізації (КАВ) полягає в змішуванні оксиду цинку з каоліном та поверхнево-активними речовинами (ПАР). Каолін в композиційному активаторі вулканізації використовують як неактивний носій. ПАР (високомолекулярні поліаміни та прості олігоєфіри) здатні взаємодіяти в процесі перемішування як з мінеральним носієм, так і з оксидом цинку, що зумовлює формування КАВ.

Використання відомого КАВ у виробництві гум, зокрема шинних, як відображено в [3], вимагає суттєвого коригування рецептур гумових сумішей з метою реалізації кінетичних параметрів вулканізації і фізико-механічних показників гум, які досягаються лише при використанні оксиду цинку.

Для порівняльної оцінки кінетичних параметрів вулканізації та фізико-механічних показників гум з використанням оксиду цинку і КАВ були проведені дослідження з використанням гумової суміші наступного складу, мас. ч.: СКС-30 - 200; сірка - 5; альтакс - 2,7; тіурам - 0,08; каніфоль - 7; технічний вуглець - 260; масло І - 20 - 50; крейда - 17; стеарин - 2; активатор вулканізації - 8,4. Дані представлені в таблиці, приклади 12 і 13. Із представлених даних витікає, що використання КАВ у порівнянні з оксидом цинку призводить до суттєвого погіршення кінетичних параметрів вулканізації та фізико-механічних показників гум.

(19) UA (11) 56961 (13) U

Таким чином, основними недоліками відомого способу [3] є:

- нестабільність структуруючої здатності КАВ, яка проявляється в розбіжності кінетичних параметрів вулканізації, що потребує коригування рецептур практично всіх сумішей та ускладнює технологію його використання;
- недостатньо високі фізико-механічні показники гум на основі відомого КАВ;
- достатньо висока вартість КАВ за рахунок значного вмісту в суміші оксиду цинку та дорогих високомолекулярних ПАР.

Задачею корисної моделі є розробка способу одержання активатора вулканізації гум, в якому використання як ПАР низькомолекулярної органічної речовини та застосування особливого режиму змішування компонентів активатора забезпечило б одержання економічного активатора вулканізації зі стабільною структуруючою здатністю та високими фізико-механічними показниками на рівні оксиду цинку, що дозволить ефективно використовувати його в гумах різноманітних рецептур та широкого технічного призначення.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб одержання активатора вулканізації гум, що включає змішування оксиду цинку з каоліном в присутності поверхнево-активної речовини (ПАР), в якому, згідно з корисною моделлю, як ПАР використовують стеаринову кислоту при наступному масовому співвідношенні компонентів, мас. %:

оксид цинку	30,0...50,0
стеаринова кислота	3,0...5,0
каолін	решта до 100
і змішування здійснюють з енергією 20-100кДж/кг.	

Нами вперше показано, що заявляємий режим змішування компонентів активатора вулканізації гум, що містить низькомолекулярну ПАР - стеаринову кислоту, обумовлює ефективну активацію оксиду цинку і забезпечує одержання активатора зі стабільними кінетичними параметрами процесу вулканізації та високими фізико-механічними показниками гум, які досягаються лише при використанні оксиду цинку.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу одержання активатора вулканізації гум, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується корисною моделлю, - стабільність кінетичних параметрів вулканізації та високі фізико-механічні показники гум відповідні тим, які досягаються при використанні оксиду цинку, а також здешевлення матеріалу за рахунок зменшення вмісту оксиду цинку та використання дешевої ПАР - стеаринової кислоти.

Спосіб реалізується наступним чином

Для одержання активатора вулканізації беруть оксид цинку - білила цинкові марки БЦОМ (ГОСТ 202-84), стеаринову кислоту (ГОСТ 9419-78) та каолін марки П-2 (ГОСТ 21285-75) при наступному масовому співвідношенні, мас. %:

оксид цинку	30,0...50,0
стеаринова кислота	3,0...5,0
каолін	решта до 100

Суміш зазначених компонентів змішують з енергією 20-100кДж/кг в лабораторному шаровому млині протягом 1-5 год.

Для визначення кінетичних параметрів вулканізації та фізико-механічних показників гум із одержаним активатором вулканізації та активаторами за способами [1] і [3] використовували гумову суміш наступного складу, мас. ч.: СКС-30-200; сірка - 5; альтакс - 2,7; тіурам Д - 0,08; каніфоль - 7, технічний вуглець П-803-260; масло 1-20-50; крейда - 17, стеарин - 2 та активатор вулканізації в кількості 8,4 мас. ч., що зазвичай застосовується при вхідному контролі компонентів гум.

Кінетичні параметри вулканізації гумових сумішей (час початку вулканізації, час оптимуму вулканізації) визначали з кривих кінетики вулканізації, одержаних за допомогою реометра Monsanto при максимальній температурі вулканізації 150°C [Белозеров Н. В. Технология резины. - М.: Химия. - 1977. - С.74-76] [4].

Фізико-механічні показники вулканізованих гум (умовну міцність під час розтягування, відносне подовження під час розриву, відносну залишкову деформацію) визначали за стандартними методами [ГОСТ 270-75 зі зм. 1, 2, 3. Методы определения упруго - прочностных свойств при растяжении] [5].

Приклад реалізації за корисною моделлю

Брали 80 г оксиду цинку, 8г стеаринової кислоти та 112г каоліну, вносили в барабан лабораторного шарового млина та змішували компоненти з енергією 60кДж/кг протягом 3 годин.

Одержали активатор вулканізації гум наступного складу, мас. %: оксид цинку - 40; стеаринова кислота - 4; каолін - 56.

Для визначення структуруючої здатності одержаного активатора вулканізації 8,4 г останнього вводили в гумову суміш: каучук СКС-30 - 200г, сірка - 5,0г, альтакс - 2,7, тіурам Д - 0,08г, каніфоль - 7,0г, технічний вуглець П-803 - 260г, масло 1-20 - 50,0г, крейда - 17,0, стеарин - 2,0г.

Половину суміші (270,0г) використовували для оцінки кінетичних параметрів вулканізації за допомогою реометра Monsanto. Час початку вулканізації становив 6,2хв., час оптимуму вулканізації становив 20,5хв.

Залишкову кількість гумової суміші використовували для формування стандартних зразків на фізико-механічні випробування. Фізико-механічні показники вулканізованої при 150°C протягом 25 хвилин гуми становлять: умовна міцність під час розтягування - 73МПа, відносне подовження під час розриву - 370%, відносна залишкова деформація - 4%.

Дані приведено в таблиці, приклад 2.

Аналогічно прикладу реалізації за корисною моделлю були проведені досліді по визначенню кінетичних параметрів вулканізації та фізико-механічних показників гум однієї рецептури при використанні активатора вулканізації з різним масовим співвідношенням компонентів при різних значеннях енергії змішування як у заявленому діапазоні, так і при поза межних значеннях. Отримані результати представлені в таблиці (приклади 1-11).

Встановлено, що при використанні активатора вулканізації із співвідношенням компонентів та режимом приготування, що заявляються, формують гумові суміші з кінетичними параметрами вулканізації та гуми з фізико-механічними показниками. ідентичними параметрам вулканізації та фізико-механічним показникам сумішей і гум, сформованих з використанням такої ж кількості оксиду цинку (таблиця, приклади 1-5, 12).

При позамежному зменшенні вмісту в активаторі оксиду цинку, наприклад до 25мас. %, при одночасному підвищенні вмісту каоліну до 72мас. %, параметри вулканізації та фізико - механічні показники гум менші від параметрів вулканізації та фізико - механічних показників гум на основі оксиду цинку за рахунок недостатньої кількості основного активуючого компонента (таблиця, приклад 6).

При позамежному збільшенні вмісту в активаторі оксиду цинку, наприклад до 55мас. %, при одночасному зменшенні вмісту каоліну до 40мас. %, параметри вулканізації та фізико - механічні показники гум значно переважають аналогічні характеристики гум з використання лише оксиду цинку (таблиця, приклад 7), але спостерігається підвулканізація сумішей, яка призводить до скорочення строку служби гум.

Позамежне зменшення в активаторі вмісту стеаринової кислоти, наприклад до 2,7мас. %, призводить до зниження активуючої здатності матеріалу порівняно з оксидом цинку за рахунок недостатньої активації оксиду цинку в активаторі (таблиця, приклад 8).

Позамежне підвищення вмісту в активаторі стеаринової кислоти, наприклад до 5,3мас. %, не призводить до суттєвих змін характеристик активатора вулканізації, проте спричиняє агрегацію

матеріалу та ускладнює реалізацію технології (таблиця, приклад 9).

Заявлені кількості каоліну забезпечують одержання сипучих гомогенних порошків, що легко розподіляються в гумових сумішах.

Позамежне зниження енергії змішування, наприклад до 10кДж/кг, призводить до зменшення активуючої здатності матеріалу. Це зумовлено недостатнім підводом енергії змішування, необхідної для механоактивації оксиду цинку в присутності стеаринової кислоти та дисперсного носія (таблиця, приклад 10).

Позамежне підвищення енергії змішування, наприклад до 110кДж/кг, не призводить до суттєвих змін характеристик активатора вулканізації, проте пов'язане з нераціональними витратами енергії та агрегуванням матеріалу (таблиця, приклад 11).

Переваги запропонованого способу одержання активатора вулканізації гум в порівнянні з відомим [3] полягають в наступному:

- використання активатора вулканізації за заявляємим способом забезпечує відповідність кінетичних параметрів вулканізації (час початку вулканізації, час оптимуму вулканізації) гумових сумішей на його основі і на основі оксиду цинку;

- одержаний заявляємим способом активатор вулканізації забезпечує високі фізико - механічні показники гум, ідентичні показникам при використанні оксиду цинку;

- кількісний та якісний склад активатора вулканізації за способом забезпечує значне зменшення його вартості та відповідно вартості гум з його використанням.

Використання активатора вулканізації згідно заявляемого способу виключає необхідність коригування рецептур гумових сумішей різноманітного технічного призначення.

Таблиця

№ п/п	Склад активатора вулканізації, мас. %			Енергія змішування, кДж /кг	Кінетичні параметри вулканізації гумових сумішей		Фізико-механічні показники гум		
	оксид цинку	стеаринова кислота	каолін		час початку вулканізації, хв.	час опти- муму вул- канізації, хв.	умовна міц- ність під час розтягування, МПа	відносне подовження під час роз- риву, %	залишкова деформація, %
За корисною моделлю									
1	30	3	67	60	6,3	20,5	72,0	360	5,0
2	40	4	56	60	6,2	20,5	73,0	370	4,0
3	50	5	45	60	6,0	20,0	73,5	380	4,0
4	40	4	56	100	6,5	21,0	74,0	390	4,5
5	40	4	56	20	5,8	19,5	72,0	385	4,5
Поза межні значення									
6	25	3	72	60	4,5	17,0	65,0	350	6,0
7	55	5	40	60	7,5	23,0	78,0	400	3,5
8	30	2,7	67,3	60	5,5	18,0	68,0	370	5,5
9	50	5,3	44,7	60	5,8	19,0	72,0	355	4,5
10	40	4	56	10	5,0	17,5	66,0	350	6,5
11	40	4	56	110	6,5	21,0	73,5	380	4,5
За способом [1]									
12	100	-	-	-	6,0	20,0	73,0	370	4,0
За способом [3]									
13	55	ПАР 2-3	42-43		4,9	17,9	65,0	320	6,0