



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44170 (13) A

(51) 6 C08K3/22, C08K9/02, C08L9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) ГУМОВА СУМІШ

1

2

(21) 2001064095

(22) 14 08 2001

(24) 15 01 2002

(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.

(72) Кутяніна Валентина Степанівна, Леванюк
Олександр Костянтинович, Терещук Марина
Миколаївна, Ігнатенко Альона Степанівна(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ(57) Гумова суміш на основі комбінації цис-
ізопренового СКІ-3, цис-бутадієнового СКД та
бутадієн-метилстирольного СКМС-30 АРКМ-15
каучуків, до складу якої входять сірка,
сульфенамід Ц, сантогард РVI, масло ПН-6Ш,
каніфоль соснова, стирольно-інденова смола,
активатор вулканізації, технічний вуглець П-234,
діафен ФП, мікроріс 3В-1, ацетонаніл Р,
стеаринова кислота та активатор вулканізації, яка
відрізняється тим, що вона містить як активатор
вулканізації суміш 20-80% оксиду цинку та 80-20%
каоліну, оброблену поліетиленгліколем загальної
формули $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ при $n=2 \div 120$ в кількості 1 - 6% по сухому залишкувід маси суміші, при наступному співвідношенні
компонентів, мас ч

СКІ-3	50,0
СКД	30,0
СКМС-30 АРКМ-15	20,0
Сірка мелена	0,8 - 4,0
Сульфенамід Ц	0,9 - 2,0
Сантогард РVI	0,2 - 0,4
Масло ПН-6Ш	5,0 - 18,0
Каніфоль соснова	0,5 - 3,0
Стирольно-інденова смола	0,5 - 3,0
Технічний вуглець П-234	50,0 - 85,0
Діафен ФП	0,5 - 2,0
Мікроріс 3В-1	0,5 - 3,0
Ацетонаніл Р	0,5 - 2,0
Стеаринова кислота	1,0 - 3,0
Активатор вулканізації	2,0 - 6,0

Винахід відноситься до області гумової
промисловості, а саме до гумових сумішей на
основі карболанцюгових каучуків, та може
використовуватись у виробництві гумових виробів.

В якості активаторів вулканізації гумових
сумішей на основі карболанцюгових каучуків
відомі наступні органічні речовини
моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін,
тетраетилпентамін (Блох Г.А. Органические
ускорители вулканизации каучуков -
Л. Химия, 1972 - 560с.) Однак ці гумові суміші
мають незадовільні ступінь вулканізації та стійкість
до підвулканізації, а їх вулканізати - низький опір
тепловому старінню та реверсії, з-за утворення в
процесі вулканізації переважно полісульфідних
зв'язків.

З неорганічних речовин, в якості активаторів
сіркової вулканізації гумових сумішей на основі
карболанцюгових каучуків застосовуються оксиди

та гідроксиди металів (Кошелев Ф.Ф., Корнев Ф.Е.,
Климов Н.С. Общая технология резины - М.
Химия, 1968 - 559 с.) серед яких універсальним та
найбільш ефективним є оксид цинку (Справочник
резинщика. Материалы резинового производства -
М. Химия, 1971 - 606 с.) Однак через те, що оксид
цинку отримують спалюванням металічного цинку,
природні родовища якого дуже обмежені (зокрема
на території України він не видобувається) оксид
цинку відноситься до продуктів з високою
вартістю.

Найбільш близькими по технічній суті та
результату, що досягається, є гумові суміші на
основі карболанцюгових каучуків СКІ-3, СКД та
СКМС-30 АРКМ-15, які містять сірку, сульфенамід
Ц, сантогард РVI, масло ПН-6Ш, каніфоль соснову,
стирольно-інденову смолу, технічний вуглець П-
234, діафен ФП, мікроріс 3В-1, ацетонаніл Р,
стеаринову кислоту та в якості активатору сіркової

(13) A

(11) 44170

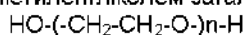
(19) UA

вулканізації оболонкові системи, одержані шляхом обробки діоксиду кремнію парами хлориду цинку при 500-520°C у потоці сухого повітря з наступною обробкою одержаного продукту парами $(\text{MH})_2\text{CO}_3$ або перемішуванням його з $(\text{MH})_2\text{CO}_3$ та прожарюванням при 380-400°C (автор свід. СССР № 1420012, МКИ⁴ С 09 С 1/28, 3/06, С 09 К 9/02, «Способ получения активатора вулканизации», авт. Степанова Н.А. и др., № БИ №32, 1988) - прототип

Але гумові суміші, що містять оболонкові активатори вулканізації мають незадовільні технологічні властивості недостатній ступінь вулканізації, низьку стійкість до підвулканізації, а їх вулканізати - низький опір тепловому старінню та реверсії

В основу винаходу поставлена мета створення гумової суміші з підвищеними ступенем вулканізації, стійкістю до підвулканізації, опором вулканізацій тепловому старінню та реверсії та зменшення її собівартості, шляхом покращення розподілення та ефективності використання оксиду цинку, а також отримання просторових зв'язків різної природи за рахунок спільного використання органічного та неорганічного активаторів вулканізації

Поставлена мета досягається тим, що відома гумова суміш із цис-ізопренового СКІ-3, цис-бутадієнового СКД та бутадієн-метилстирольного СКМС-30 АРКМ-15 каучуків, сірки, сульфенамиду Ц, сантогарду РVI, масла ПН-6Ш, каніфолі соснової, стиrolьно-інденової смоли, активатору вулканізації, технічного вуглецю П-234, діафену ФП, мікровоску ЗВ-1, ацетонанілу Р, стеаринової кислоти відповідно до винаходу вона містить як активатор вулканізації суміш 20 - 80% оксиду цинку та 80 - 20% каоліну оброблену поліетиленгліколем загальної формули



при $n = 2 + 120$

в кількості 1 - 6% по сухому залишку від маси суміші при наступному співвідношенні компонентів, мас ч

СКІ-3	50,0
СКД	30,0
СКМС-30 АРКМ-15	20,0
Сірка мелена	0,8-4,0
Сульфенамід Ц	0,9-2,0
Сантогард РVI	0,2-0,4
Масло ПН-6Ш	5,0-18,0
Каніфоль соснова	0,5-3,0
Стиrolьно-інденова смола	0,5-3,0
Технічний вуглець П-234	50,0-65,0
Діафен ФП	0,5-2,0
Мікро віск ЗВ-1	0,5-3,0
Ацетонаніл Р	0,5-2,0
Стеаринова кислота	1,0-3,0
Активатор вулканізації	2,0-6,0

Таким чином по рецепту, що пропонується виготовляють гумову суміш, яка характеризується підвищеними стійкістю до підвулканізації, ступенем поперечного зшивання та опором тепловому старінню та реверсії вулканізацій та має знижену собівартість Це досягається завдяки

використанню в рецептурі гумової суміші композиційного активатора вулканізації, який містить своєму складі не тільки неорганічний активатор вулканізації оксид цинку але і органічний - поліетиленгліколь Крім того, поліетиленгліколь як поверхнево-активна речовина покращує розподілення в гумовій суміші оксиду цинку, що призводить до його використання з більшою ефективністю, ніж в прототипі

Винахід ілюструють наступні приклади

Приклад 1

Композиційні активатори вулканізації вводять у гумові суміші на основі комбінації цис-ізопренового, дівнілового та бутадієн-стирольного каучуків, рецептура яких приведена вище Гумові суміші готують у гумозмішувачі з об'ємом змішувальної камери 2 л у 2 стадії швидкості обертання роторів на 1 стадії 40об/хв, температура змішування-140 °С, швидкість обертання роторів на 2 стадії 30об/хв, температура змішування-100°C

Паралельно готують аналогічні гумові суміші з прототипом

Властивості гумових сумішей та їх вулканізацій оцінюють по наступним показникам

- стійкість до передчасної вулканізації по Муні (ДСТ 10722-76),

- кінетика вулканізації на реометрі фірми "Монсанто" (ДСТ 12535-84),

- пружно-міцнісні властивості (ДСТ 270-75) після вулканізації в різних режимах для визначення опору реверсії,

- стійкість до термічного старіння (ДСТ 9 024 - 74)

Як видно з приведених даних, приведених в таблиці 1 (приклад 1,2) застосування композиційного активатора вулканізації дозволяє підвищити порівняно з прототипом опір гумових сумішей підвулканізації (t_5 та t_6) на 30 % при збереженні оптимального часу вулканізації (t_{90}), збільшити на 20 % ступінь поперечного зшивання, що оцінюється по максимальному крутячому моменту (M_{\max}) та умовному напруженню при подовженні 300%, покращити стійкість вулканізацій до реверсії на 20% та їх опору тепловому старінню на 15%

Оптимальною концентрацією оксиду цинку в композиційному активаторі є 20-80мас % (приклад 2) При зниженні концентрації оксиду цинку нижче 20% знижуються опір гумових сумішей підвулканізації та стійкість їх вулканізацій до реверсії та теплового старіння Підвищення концентрації оксиду цинку вище 80% призводить до не виправдано високої витрати його дефіцитного продукту без суттєвого поліпшення властивостей гум

Приведені дані (приклад 3) свідчать, що оптимальна концентрація поліетиленгліколя в композиційному активаторі вулканізації є 1,0-6,0 мас % по сухому залишку При зниженні концентрації поліетиленгліколя нижче 1,0 мас % по сухому залишку призводить до зниження ступеня поперечного зшивання, що оцінюється по максимальному крутячому моменту (M_{\max}) та умовному напруженню при подовженні 300%, а

при підвищенні його концентрації вище 6,0 мас % по сухому залишку знижується опір гумових сумішей підвulkanізації та опір реверсії та тепловому старінню у вулканізатів.

Ступінь полімеризації у поліетиленгіколя (ПЕГ-115) повинен знаходитися в межах $n = 2 - 120$ (приклад 4). При ступені полімеризації $n < 2$ вказана речовина є мономером та не входить до області домагань по заявці, а при $n > 120$ властивості вулканізатів суттєво не змінюються.

Дані таблиці 2 показують, що оптимальна концентрація композиційного активатора в гумовій суміші є 2,0 - 6,0 мас ч на 100 мас частин каучуку (приклади 3-5). Введення у склад гумових сумішей активатора у концентрації менше 2,0 мас частин (приклад 2) призводить до зниження ступеню вулканізації та зниження стійкості до підвulkanізації гумових сумішей та стійкості вулканізатів до теплового старіння та реверсії. Використання у складі гумових сумішей

активатора у кількості більш 6,0 мас частин (приклад 6) приводить до невиправдано великої витрати активатора, яка не приводить до якісного поліпшення технологічних властивостей гумових сумішей та фізико-механічних властивостей їх вулканізатів.

По рецепту гумової суміші, який заявляється, була виготовлена дослідна партія гумової суміші та проведені її виробничі випробування на ВАТ «Росава» (заключення додається).

Випробування показали високий технічний результат та підтвердили ефективність використання розробленого активатора вулканізації гумових сумішей.

Винахід, що пропонується, може бути використаний при виготовленні шин та гумовотехнічних виробів.

Використання у складі гумової суміші композиційного активатора вулканізації приводить до зниження її собівартості.

Таблиця 1 Вплив композиційних активаторів вулканізації на властивості ГМ

Результати дослідження властивостей гумових композицій, виготовлених за рецептом МКС-117																		
№ темплету	Склад активатора вулканізації	Концентрація в гумовій суміші, мас. ч	Опів підвулканізації за 48 год при 150°C та 48	Фізико-механічні властивості ГМ в деформованому стані при 150°C												Коефіцієнт теплого старіння 120°C/24h		
				по рецепту Ф "Міксанг-0" при 150°C						по рецепту Ф "Міксанг-0" при 150°C/20%							по рецепту Ф "Міксанг-0" при 150°C/00%	
				b, кг	b ₀ , кг	M _{тис} Н/тн	M _{доп} МПа	G, МПа	Z, %	M _{доп} МПа	G, МПа	Z, %	K ₀	K ₂				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
1	Поліетилеобленговий активатор вулканізації	4,0	15,0	5'22"	110'4"	33,7	7,9	18,1	570	6,1	6'53"	420	0,30	3,27				
2	Активатор вулканізації одержаний обробкою каоліну та ZnO 4 мас. % по сухому залишку поліетиленгіколя при концентрації ZnO в активаторі, мас. %																	
	90	4,0	20,5	7'02"	104'2"	35,9	9,5	19,2	520	7,5	6'65"	430	0,35	3,32				
	80	4,0	20,0	6'46"	104'5"	35,8	9,5	19,0	510	7,5	6'07"	470	0,35	3,30				
	45	4,0	19,5	6'52"	105'0"	35,6	9,4	19,0	520	7,4	6'08"	450	0,35	3,31				
	20	4,0	18,0	5'42"	110'0"	34,0	8,3	19,3	580	6,3	6'57"	440	0,32	3,23				
	10	4,0	14,0	5'26"	113'2"	33,5	7,7	19,5	600	6,0	5'1"	420	0,31	3,23				
3	Активатор вулканізації одержаний обробкою каоліну та ZnO всього в концентрації 45,0 мас. % поліетиленгіколем (г-10) в кількості до сухого залишку																	
	0,5 мас. %	4,0	18,5	7'01"	110'4"	33,6	8,0	19,7	540	7,6	6'6"	480	0,34	3,33				
	1,0 мас. %	4,0	19,0	6'46"	104'7"	35,0	9,4	19,7	510	7,5	7'0"	430	0,35	3,32				
	4,0 мас. %	4,0	19,5	6'52"	104'0"	35,8	9,4	19,0	520	7,4	6'08"	450	0,35	3,31				
	6,0 мас. %	4,0	17,5	5'52"	103'2"	35,4	9,6	18,3	510	7,1	6'3"	430	0,33	3,30				
	8,0 мас. %	4,0	14,5	5'24"	102'0"	35,0	9,8	18,1	500	6,5	6'6"	400	0,31	3,23				

Горизонтальні таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	Активатор вулканізації одержаний обробкою каоліну та ZrO ₂ взятото в конц-ації 4,0 мас % 4,0 мас % го сухомі заливку поліетиленового грипа рівному													
	2	4,0	19,0	6 50'	10 47'	35,7	9,4	1 2,9	510	7,5	17,3	560	0,36	0,32
	12	4,0	19,5	6 56'	10 50'	35,6	9,4	1 2,0	520	7,4	16,3	560	0,35	0,31
	127	4,0	19,6	6 58'	10 49'	35,6	9,2	1 3,7	520	7,3	16,7	560	0,35	0,31
	152	4,0	19,0	6 50'	10 52'	35,7	9,3	1 2,9	530	7,6	16,3	550	0,34	0,31

Таблиця 2 Вплив концентрації композиційного активатора вулканізації на властивості гум

№ приклад	Склад гумових сумішей	Концентрація в гумовій сумішні мас %	Опр тиснути-визаш за 10х10х10х 130°C, h, хв	Кінетика вулканізації по ростову ф "М-анес" при 153°C		Тривало-механічні властивості гум в режимі вулканізації								Коеф-цієнт термостійкості старіння 120°C 24г	
						153°C 72, хв				153°C 10, хв					
						Г, хв	h ₀ хв	M _{max} МПа	M _{max} МПа	σ, МПа	ε, %	M _{ко} МПа	ε ₀ МПа		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	Прототип														
	СКІ-3	50,0													
	СКД	30,0													
	СКМС-30 АРКМ 15	20,0													
	С-р-ка мелена	4,2													
	Сульфенамід ІІ	1,4													
	Сантолад РVI	3,2													
	Масло ТН-0ш	14,0													
	Каніфоль росинова	1,0													
	Стирольно-нієнової смисла	2,0													
	Тех. вулаць ГТ-234	57,0													
	Діфен ФП	1,0													
	Микрогек 3В-1	2,0													
	Ацетонаніт	2,0													
	Об'єднаний активатор вулканізації	4,0	15,0	5'22"	11'01"	33,7	7,9	1 2,1	570	6,1	15,3	420	0,30	0,27	

Подпись на таблице 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	ОД-3	50,0												
	Од	50,0												
	ОММО-30АРКУ-15	20,0												
	Свекла белая	2,2												
	Сурьмянистый Д	1,4												
	Сантагард РУ	0,2												
	Масло ГД-6Ц	14,0												
	Канифоль 633-000	1,3												
	Староново-индустриальная смола	2,1												
	Тех. вулканизат Т-234	57,0												
	Дифенол	1,3												
	Мирзевск-3В-1	2,3												
	Ацетонил Р	2,0												
	Активатор вулканизации в концентрате													
2		1,3	13,0	6'20"	1'05"	32,0	7,2	16,3	630	6,0	15,1	520	0,33	0,27
3		2,1	16,5	6'08"	10'55"	34,8	8,6	19,2	550	6,8	16,4	460	0,34	0,31
4		4,3	19,5	6'58"	10'50"	35,6	9,4	19,3	521	7,4	16,3	450	0,35	0,31
5		6,3	20,0	6'59"	10'20"	35,8	9,5	16,3	510	7,6	17,0	430	0,38	0,32
6		7,0	20,5	7'08"	10'20"	35,8	9,5	16,7	530	7,8	17,3	420	0,37	0,33