

Винахід відноситься до складу гумових сумішей на основі комбінації синтетичних ненасичених каучуків загального призначення для гумотехнічних виробів, які працюють в умовах підвищених температур та при впливі абразивних матеріалів.

Відома гумова суміш [Пат. №46-29022 Японія, C08d9/02. 25H371, 25L3. Резиновая смесь для изделий, обладающих высокой износостойкостью, эластичностью и прочностью /Асахи касей коге К.К (Японія). - заяв.23.08.71], на основі каучуків: натурального, полібутадієнового, бутадієн-стирольного, поліізопренового, потрійного сополімеру (5-75% ваги - пропілену, 5-50% ваги - моновінілзаміщеного ароматичного вуглеводня, 20-90% ваги-спряженого діолефіна), зм'якшувача, наповнювача.

До недоліків пропонованої гумової суміші варто віднести низьку еластичність, міцність, зносостійкість при дії підвищених температур 120-130°C.

Відома гумова суміш [Гончарова Л.Т., Шварц АГ., Андреева В.С., Сафронова Л.В. /Модификация резиновых смесей блокированными диизоцианатами //Каучуки резина 1982. - №6. - С.8-10] на основі каучуків загального призначення, що містить блоковані ϵ -капролактамом суміші 2,4 і 2,6 толуїлендіізоціанатів.

До недоліків даної гумової суміші варто віднести низькі фізико-механічні показники гум за рахунок утворення густо зшитого вулканізату.

Відома гумова суміш [Резины для выпуска резиновых деталей теплостойкой футеровки шаровых мельниц сухого помола, ТУ-33-2-29-77 Курского завода РТИ], включає синтетичний ненасичений бутадієн-нітрильний каучук, вулканізуючий агент (сірку), прискорювач вулканізації (сульфенамід Ц), активатор вулканізації (оксид цинку), пластифікатор (дибутилфталат), протистарювач (неозон Д), диспергатор (стеарин), наповнювач (технічний вуглець).

До недоліків відомої гумової суміші варто віднести низькі міцнісні властивості одержуваних гум при тривалій експлуатації кульових млинів сухого помелу під впливом підвищених температур.

Відома гумова суміш [Шевченко Н.М., Кузьменко Н.Я., Шелудько Г.П., Блох Г.А./Влияние добавок линейных полиметилсилоксанов на свойства резин для футеровки шаровых мельниц //Каучук и резина 1986. - №2. - С.44-45] на основі комбінації каучуків СКН-26М+СКД (60:40) що включає вулканізуючий агент (сірку), прискорювач вулканізації (сульфенамід Ц), активатор вулканізації (оксид цинку), пластифікатор (дибутилфталат), протистарювач (неозон Д, продукт 4010), диспергатор (стеарин), наповнювач (технічний вуглець). зм'якшувач (інденкумаронова смола, каніфоль), антискоринг (фталевий ангідрид).

До недоліків даної гумової суміші варто віднести низькі міцнісні показники футеровочних гум при експлуатації в млинах сухого помелу при одночасному впливі, як високих температур, так і абразивного матеріалу, що обумовлено деструктивними процесами в полімерах.

Найбільш близькою до пропонованого винаходу по технічній суті і результату, що досягається, є гумова суміш на основі комбінації синтетичних ненасичених каучуків загального призначення СКН-26М+СКД що включає: сірку, сульфенамід Ц, оксид цинку, неозон Д, продукт 4010, фталевий ангідрид, стеаринову кислоту, технічний вуглець, дибутилфталат і модифікуючу добавку ПМС-400 (поліметилсилоксан) або ПФПМС (політрифторпропілметилди-метилсилоксан) при наступному співвідношенні компонентів, мас.ч.:

Ненасичений каучук:

СКН-26М	80,0
скд	20,0
сірка	1,0-2,0
сульфенамід Ц	2,0-2,5
оксид цинку	5,0-10,0
неозон Д	1,0-2,0
продукт 4010	1,0-1,5
фталевий ангідрид	0,3-0,5
стеаринова кислота	1,0-2,0
технічний вуглець	65,0-70,0
дибутилфталат	15,0-30,0
каніфоль	3,0-5,0

ПМС або ПФПМС (модифікуюча добавка)

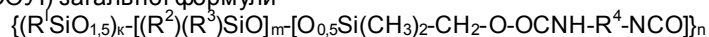
0,25-6,0

[Шевченко Н.М., Онищенко З.В., Кузьменко Н.Я., Шелковникова Л.А. /Полиалкилсилоксаны- модификаторы БНК и вулканизаторов на его основе //Каучук и резина - 1994. - №1. - С.9-13] (прототип).

До недоліків прототипу варто віднести низькі експлуатаційні властивості гумового виробу, зв'язані з низькими міцнісними характеристиками вулканізаторів, внаслідок відсутності хімічних реакцій між модифікатором і полімером.

Завданням винаходу є розробка гумової суміші на основі комбінації каучуків, що містить як модифікуючу добавку, сполуки, у структурі яких є полярні уретанові і вільні ізоціанатні групи, а також термостійкий кремнієорганічний блок, сформований на стадії синтезу, з різною величиною і різною природою радикалів біля атома кремнію, що у свою чергу сприяє формуванню у вулканізаті, за участю цієї добавки, додаткової просторової сітки з хімічних та фізичних зв'язків і, як наслідок, спостерігається підвищення як міцнісних показників, так і термостабільності та зносостійкості вулканізату.

Поставлене завдання досягається тим, що відома гумова суміш, на основі комбінації синтетичних каучуків загального призначення що включає сірку, сульфенамід Ц, оксид цинку, неозон Д, продукт 4010, стеаринову кислоту, каніфоль, фталевий ангідрид, технічний вуглець, дибутилфталат і модифікуючу добавку відповідно до винаходу як модифікуючу добавку містить індивідуально і/або в суміші кремнієорганічний олігоуретанізоціанат (KООУІ) загальної формули



де: R^1 -алкіл C_1-C_9 , аріл, трифторпропіл, R^2 і R^3 -однакові або різні алкіл, аріл, трифторпропіл. R^4 -залишок ароматичного, алкілароматичного, аліфатичного діізоціанату при $k=1-2$, $m=0-3$, $n=1-6$ та при наступному співвідношенні компонентів, у масових частинах на 100,0 масових частин каучуку:

Ненасичений каучук:

СКН-26М

80,0

СКД	20,0
сірка	1,0-2,0
сульфенамід Ц	2,0-2,5
оксид цинку	5,0-10,0
неозон Д	1,0-2,0
продукт 4010	1,0-1,5
фталевий ангідрид	0,3-0,5
стеаринова кислота	1,0-2,0
технічний вуглець	65,0-70,0
дибутилфталат	15,0-30,0
каніфоль	3,0-5,0
ПМС або ПФПМС (модифікуюча добавка)	0,25-6,0

Характеристики та структурні формули модифікуючих добавок представлені в таблицях 1,2.

Таблиця 1

Характеристика кремнієорганічних олігоуретанізоціанатів (КООУІ)

№	Показник заломлення n^{20}_D	Молекулярна маса., од. (ебуліса)		Гэкв (найдено по% NCO-груп)	Вміст, мас.%			
		найдено	обчислено		Si-груп		NCO-груп	
					найдено	обчислено	найдено	обчислено
1	1,4990	1802	1846	411,36	13,80	13,99	10,20	10,47
2	1,4680	1200	1230	347,11	17,21	17,53	12,10	11,95
3	1,4820	1203	1217	448,24	12,30	12,45	9,37	9,30
4	1,5130	1700	1735	545,45	15,09	15,34	7,70	7,65
5	1,5160	1857	1883	587,40	14,01	14,13	7,15	7,04
6	1,4270	1659	1676	523,04	15,71	15,88	8,03	7,92
7	1,4890	1413	1433	532,99	15,32	15,58	7,88	7,77
8	1,5140	2602	2646	523,04	15,74	15,90	8,03	7,93
9	1,5216	3200	3234	798,50	4,26	4,34	5,26	5,19

Продукти №1, №2, №3, характеризують собою приклади КООУІ в яких змінюється природа радикалів R^1 біля атому кремнію (фенільний, метильний, нонільний відповідно).

Продукти №1 та №8, характеризують собою приклади КООУІ, в яких змінюється коефіцієнт «к» від 1 до 2.

Продукти №4, №5, №6, характеризують собою приклади КООУІ, в яких у структурі змінюється природа ізоціанатної складової (суміш ізомерів толуїлендіізоціанату, дифенілметандіізоціанату, гексаметилендіізоціанату).

Продукти №4 та №7, характеризують собою приклади КООУІ в структурі еластичного блоку $[(R^2)(R^3)SiO]$ якого змінюється фенільний радикал на трифторпропільний відповідно.

Таблиця 2

Константи та структурні формули кремнієорганічних олігоуретанізоціанатів $\{(R^1SiO_{1,5})_k[(R^2)(R^3)SiO]_m[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-R^4-NCO]\}_n$

№	к	м	п	Структурна формула сполуки
1	1	-	3,08	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_3]\}_{3,08}$ NCO
2	1,2	-	3,5	$\{(CH_3SiO_{1,5})_{1,2}[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_3]\}_{3,5}$ NCO
3	1	-	2,7	$\{(C_9H_{19}SiO_{1,5})[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_3]\}_{2,7}$ NCO
4	1	-	3,16	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(C_6H_5)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_3]\}_{3,16}$ NCO
5	1	1	3,16	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(C_6H_5)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_2-\text{C}_6H_4-NCO]\}_{3,16}$
6	1	1	3,16	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(C_6H_5)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-(CH_2)_6-NCO]\}_{3,16}$
7	1	1	2,65	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(CF_3CH_2CH_2)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-CH_3]\}_{2,65}$ NCO

8	2	-	5	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-NCO-CH_3]\}_5$
9	1	3	4	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3[O_{0,5}Si(CH_3)_2-CH_2-O-OCNH-\text{C}_6H_4-NCO-CH_3]\}_4$

Продукти №1 та №5, характеризують собою приклади КООУІ, в структурі яких змінюється показник «п» від 3,08 до 5,0 відповідно.

Продукти №1, №4, №9, характеризують собою приклади КООУІ, в структурі яких з'являється еластичний блок $[(R^2)(R^3)SiO]_m$ і зростає до розмірів «m»=3.

Дослідженні модифікатори одержують в результаті взаємодії відповідних карбофункціональних кремнієорганічних олігоолів з діізоціанатами при 60-70°C у розчині толуолу (на 70% по масі розчину кінцевого продукту) при відношенні на 1 грам-еквівалент олігоола - 1,05 грам-моля діізоціанату. Методика синтезу заявляемого ряду кремнієорганічних олігоуретанізоціанатів приведена у роботі [Кузьменко Н.Я. «Синтез и применение реакционно-способных олигомеров с термостойким кремнийорганическим блоком» Дис. ... доктора хим. наук., 1996.-Г. Киев. Национальный университет Т.Г. Шевченко с.106-135, с.204-205].

Кремнієорганічні олігоуретанізоціанати це в'язкі, прозорі, безбарвні рідинні продукти, добре розчинні в ароматичних вуглеводах, ефірах, кетонах.

Гумові суміші, виготовляються по стандартному технологічному режиму для футеровочних гум, приведеному в таблиці 3.

Модифікуючі добавки вводяться в гумові суміші наприкінці процесу змішування. Вулканізацію гумових зразків проводять при температурі 153°C протягом 45 хвилин.

Гумові суміші згідно з винаходом вміщують в якості:

- каучукової основи - сополімер бутадієну і нітрил акрилової кислоти (бутадієн-нітрильний каучук марки СНК-26М) та бутадієновий каучук (СКД);
- сірчаної вулканізуючої групи - вулканізуючий агент (сірку);
- прискорювач вулканізації сульфенамід Ц; активатор вулканізації (оксид цинку);
- затримувача підвулканізації - фталевий ангідрид;
- диспергатора - стеаринову кислоту;
- зм'якшувача - каніфоль;
- пластифікатора - дибутилфталат;
- наповнювача - технічний вуглець;
- протистарювача - неозон Д, продукт 4010;
- модифікуючий додаток - кремнієорганічний олігоуретанізоціанат в концентрації від 1,0 до 10,0мас. ч. на 100мас. ч.

Таблиця 3

Режим виготовлення гумових сумішей у лабораторному гумозмішувачі вмісткістю 2л та числом обертів за хвилину 30, при температурі 115°C

Послідовність операцій	Найменування операцій	Час, хвилини
1	Засипання каучуків	0
2	Засипання диспергатора, протистарювача, активатора вулканізації, затримувача підвулканізації, зм'якшувача, 1/2 наповнювача та 1/2 пластифікатора.	1
3	Засипання 1/2 наповнювача та 1/2 пластифікатора,	4
4	Засипання вулканізуючих агентів, прискорювача вулканізації.	7
5	Засипання модифікуючих додатків.	8
6	Вигрузка суміші на вальці при температурі 100-115°C	9
7	Обробка гумової суміші на вальцях, охолодження її до температури 50-60°C.	2
Всього:		11

Примітка: термін зберігання гумової суміші не більше 10 діб

Приводимо приклади конкретного виконання винаходу.

Приклад 1.

Суміш 1- прототип.

Приклад 2.

Суміш 2 - контрольна - відома по публікації [Шевченко Н.М. «Синтез теплоізносостойких резин для футеровки шарових мельниц» Дис. ... кандидата техн. наук, 1989, Днепропетровск, ДХТИ им. Ф.Э Дзержинского С.73-76], включаюча каучуки СКН-26М і СКД та в оптимальному складі усі компоненти (приведена для порівняння).

Приклади 3 - 6.

Суміші 3-6, вміщують продукт №1 (табл.1) в оптимальній та граничній концентраціях, при оптимальному складі усіх використовуваних компонентів.

Приклад 7.

Суміш 7. вміщує продукт №2 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх використовуваних компонентів.

Приклад 8.

Суміш 8, вміщує продукт №3 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх використовуваних компонентів.

П-34	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Дибутілфталат	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Поліметилсілоксан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПМС-400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Кремнієорганічний олігоуретанізоціанат КООУІ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
продукт №1	-	-	1,0	3,0	5,0	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
продукт №2	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
продукт №3	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-
продукт №4	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
продукт №5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-
продукт №6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-
продукт №7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-
продукт №8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
продукт №9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-

Таблиця 5

Властивості вулканізаторів

Показник	прототип	відома													
Шифр сумішей	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Умовне напруження в процесі подовження 300 %, МПа	7,3	7,2	7,9	8,0	7,8	7,6	8,7	8,6	8,4	8,3	8,4	8,65	8,2	7,8	
Умовна міцність в процесі розтягування, МПа	18,3	17,8	19,5	19,7	19,6	19,4	20,4	20,2	20,0	20,0	19,9	20,1	19,8	19,6	
Відносне подовження, %	690	680	680	690	695	700	695	690	695	695	700	695	695	700	
Твердість ТМ-2, умов, од,	58	66	63	63	61	63	63	62	62	62	62	63	62	62	
Еластичність за відскоком, %	25	22	21	22	25	25	26	25	26	26	27	26	26	27	
Зносостійкість, м ³ Дж	34,8	35,7	31,0	30,5	31,9	32,0	31,0	30,8	30,2	29,2	30,0	28,6	30,2	31,0	
Теплове старіння при 130°C протягом 72 годин															
Умовна міцність в процесі розтягування, МПа	17,0	15,0	18,1	18,7	18,4	18,0	20,1	19,5	19,0	19,2	19,1	19,4	19,2	18,6	
Відносне подовження, %	335	250	350	370	380	390	410	380	390	390	400	390	390	390	
Коефіцієнти теплового старіння:															
K _r	0,93	0,84	0,93	0,95	0,94	0,93	0,99	0,97	0,95	0,96	0,96	0,97	0,97	0,95	
K _i	0,49	0,38	0,51	0,54	0,55	0,55	0,59	0,55	0,56	0,56	0,57	0,56	0,56	0,56	

вулканізаторів. Слід відзначити, що у всіх вулканізатах, модифікованих КООУІ, спостерігається підвищення умовного напруження в процесі подовження при 300% на 12-20%, умовної міцності в процесі розтягування на 8-11% в залежності від будови кремнієорганічного олігоуретанізоціанату. Умовна міцність в процесі розтягування та відносне подовження після дії температури 130С протягом 72 годин знизились від 1-7% і від 44-47% проти 7 і 52% для прототипу.

Розроблена гумова суміш, що містить активну модифікуючу добавку в оптимальному дозуванні, може бути використана для виготовлення футеровочних гум, які експлуатуються в умовах підвищених температур та абразивного зносу.