



УКРАЇНА

(19) UA⁽¹¹⁾ 49142⁽¹³⁾ A

(51) B C08L11/00, C08L27/12, C08J3/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) ГУМОВА СУМІШ

(21) 2000074055

(22) 10 07 2000

(24) 16 09 2002

(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.

(72) Шевченко Наталія Михайлівна, Кириченко
Євгенія Дмитрівна(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ(57) Гумова суміш на основі штучного ненасичено-
го каучуку загального призначення з додатком под-
рібненого вулканізату на основі цього ж каучуку,
що вміщує сірку, ди-/2 бензтіазоліл/-дисульфід, N,
N - дифенілгуанідин, оксид цинку, параоксинеозон,
альдоль, фталевий ангідрид, стеаринову кислоту,
технічний вуглець, дибутилфталат, структуруючий
додаток, яка відрізняється тим, що як структурую-
чий додаток містить відходи виробництва
тоулендізоціанату - кубовий залишок з вмістом 15
% NCO груп (КО 15) при наступномуспіввідношенні компонентів (в масових частинах
на 100 масових частин каучуку)

ненасичений каучук з додатком подрібненого вулканізату на основі цього ж каучуку	95,0	5,0 - 40,0	60,0
сірка		2,0 - 3,0	
ди-/2 бензтіазоліл/- дисульфід		2,0 - 3,0	
N, N- дифенілгуанідин		0,2 - 0,5	
оксид цинку		5,0 - 10,0	
параоксинеозон		1,0 - 2,0	
альдоль		3,0 - 4,0	
фталевий ангідрид		0,3 - 0,5	
стеаринова кислота		1,0 - 2,0	
технічний вуглець	115,0 - 120,0		
дибутилфталат		3,0 - 30,0	
кубовий залишок КО 15, з вмістом 15 % NCO груп		0,5 - 10,0	

Винахід відноситься до складу гумових сумі-
шей на основі штучних ненасичених каучуків за-
гального призначення з додатком подрібненого вул-
канізату на основі цього ж каучука, призначених
для гумотехнічних виробів, експлуатуємих в умо-
вах підвищених температур під впливом бензинів,
мастил та інших нафтопродуктів.

Вторинне використання відходів гумової про-
мисловості не тільки економічно доцільне, а й над-
звичайно важливе в плані збереження навколиш-
нього середовища.

Відома гумова суміш на основі каучуків за-
гального призначення, вміщуюча подрібнений від-
працьований вулканізат, сірку, сульфенамідний
прискорювач вулканізації, активатор, дисперга-
тор, технічний вуглець [Авт. свид. СССР №
1730086, 5 C08J 3/24, В.В. Марков, М.Р. Шуб, В.П.
Захаров і др., "Способ получения резиновой сме-
си" Б.И. № 16,1992 -С 118].

До недоліків відомої гумової суміші слід відне-
сти низькі міцнісні показники (умовне напруження
при здовженні, умовна міцність при розтягуванні,

опір роздиранню). Таке зниження властивостей
гум обумовлене за рахунок існування процесів
деструкції, протікаючих при подрібненні вулкані-
затів.

Відома гумова суміш для мастило-
бензиностійких ущільнювальних кілець на основі
бутадиєннприльного каучука, вміщуюча сірку, ди-/2
бензтіазоліл/-дисульфід, дифенілгуанідин, фтале-
вий ангідрид, параоксинеозон, оксид цинку, стеа-
ринову кислоту, альдоль, технічний вуглець, дибу-
тилфталат та гумову крихту на основі цього ж
каучука при наступному співвідношенні гуми і кри-
хти в інтервалі 95 : 5 - 50 : 50 [Шевченко Н.М., Кри-
вошеева Н.А., Кириченко Е.Д. Масло-бензостойкие
вулканизаты, модифицированные резиновой
крошкой // Тез. докл. Первой Украинской науч.
техн. конф. "Пути повышения работоспособности
и эффективности производства шин и резиновых
изделий", 25 - 29 сент. 1995г. -Днепропетровск,
1995 -С 193].

До недоліків відомої гумової суміші слід відне-
сти низькі фізико-механічні показники гум, а також

(19) UA⁽¹¹⁾ 49142⁽¹³⁾ A

низьку стійкість їх в агресивних мастильних та бензинових середовищах

Відома гумова суміш на основі ненасиченого каучука, вміщуюча сірку, оксид цинку, 2-меркаптобензтіазол, фталевий ангідрид, технічний вуглець, підшвенний регенерат, пороутворювач та відход виробництва (відход очищення нерафінованих жирів при виробництві маргарину) [Авт. свид. СССР № 1775421, 5 С08L 11/00, Л. М. Виноградова, Е. И. Родионова, и др., "Резиновая смесь" Б. И. № 42, 1992 -С 53]

До недоліків відомої гумової суміші слід віднести її низькі міцності показники через деструкцію полімеру, протікаючу під впливом введенного подрібненого вулканізату, і відсутністю процесів структування з боку продуктів очищення нерафінованих жирів

Найбільш близькою до припущеного винаходу по технічній суті та досягненим наслідкам є гумова суміш на основі штучного ненасиченого каучука загального призначення з додатком подрібненого вулканізату на основі цього ж каучука, вміщуюча сірку, ди-/2 бензтіазоліл/-дисульфід, N,N-дифенілгуанідин, оксид цинку, параоксинеозон, альдоль, фталевий ангідрид, стеаринову кислоту, технічний вуглець, дибутилфталат та структуруючий додаток - БКТ (блокований ϵ -капролактамом толуїлендіізоціанат) при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.

ненасичений каучук з додатком подрібненого вулканізату на основі цього ж каучука	95,0	5,0 - 40,0
сірка	2,0	3,0 - 3,0
ди-/2 бензтіазоліл/-дисульфід	2,0	3,0 - 3,0
N,N- дифенілгуанідин	0,2	0,5 - 0,2
оксид цинку	5,0	10,0 - 10,0
параоксинеозон	1,0	2,0 - 2,0
Альдоль	3,0	4,0 - 4,0
фталевий ангідрид	0,3	0,5 - 0,3
стеаринова кислота	1,0	2,0 - 2,0
технічний вуглець	115,0	120,0 - 120,0
дибутилфталат	3,0	30,0 - 30,0
БКТ (структуруючий додаток)	0,5	5,0 - 5,0

[Шевченко Н.М., Кириченко Е.Д., Онищенко З.В. Влияние блокированного изоцианата на свойства резин, содержащих резиновую крошку // Тез докл. Международной науч. техн. конф. "Интеграция высшей школы, науки и производства", 24 - 27 сент. 1996г. -Днепропетровск, 1996 -С 112] (прототип)

До недоліків прототипу слід віднести низькі експлуатаційні властивості вулканізаторів, вміщуючих гумову крихту, оброблену структуруючим додатком БКТ, в умовах підвищених температур (до 70°C) в агресивних мастильних та бензинових середовищах, обумовлені деструктивними процесами в полімерній основі під одночасним впливом підвищених температур та агресивного середовища

Завданням винаходу є створення гумової суміші, вміщуючої подрібнений вулканізатор, модифікований сполукою, в структурі якої знаходяться активні групи, які забезпечують високі міцнісні властивості вулканізатам, за рахунок структування каучука, що сприяє високій стійкості вулканізаторів при експлуатації в агресивних мастильних та бензинових середовищах

Поставлене завдання досягається тим, що відома гумова суміш на основі штучного ненасиченого каучука загального призначення з додатком подрібненого вулканізату на основі цього ж каучука, вміщуюча сірку, ди-/2 бензтіазоліл/-дисульфід, N,N- дифенілгуанідин, оксид цинку, параоксинеозон, альдоль, фталевий ангідрид, стеаринову кислоту, технічний вуглець, дибутилфталат та структуруючий додаток, згідно з винаходом в якості структуруючого додатку міститься відход виробництва толуїлендіізоціанату - кубовий залишок з вмістом 15% NCO груп (КО15) при наступному співвідношенні компонентів (в масових частинах на 100 масових частин каучука)

ненасичений каучук з додатком подрібненого вулканізату на основі цього ж каучука	95,0	5,0 - 40,0
сірка	2,0	3,0 - 3,0
ди-/2 бензтіазоліл/-дисульфід	2,0	3,0 - 3,0
N,N- дифенілгуанідин	0,2	0,5 - 0,2
оксид цинку	5,0	10,0 - 10,0
параоксинеозон	1,0	2,0 - 2,0
альдоль	3,0	4,0 - 4,0
фталевий ангідрид	0,3	0,5 - 0,3
стеаринова кислота	1,0	2,0 - 2,0
технічний вуглець	115,0	120,0 - 120,0
дибутилфталат	3,0	30,0 - 30,0
кубовий залишок (КО 15), з вмістом 15% NCO груп	0,5	10,0 - 10,0

Структурні формули та характеристики використовуваних структуруючих додатків приведені в таблиці 1

Таблиця 1

Характеристика використовуваних модифікаторів

№	Структурна формула, марка продукту	Характеристики
1	КО15 - кубовий залишок складу хлорпохідні, біурети, карбодіміди та 6% толуїлендіізоціанату (ТДІ)	Смолоподібний продукт темно-коричневого кольору, вміщуючий 15% NCO груп
2	БКТ - блокований ϵ -капролактамом толуїлендіізоціанат виробляється по ТУ-2472-027-00209023-94 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{NHCON}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_2$ (прототип)	Білі гранули, вміщуючі NCO-групи в кількості 19,5%, Тпл початкова - 140°C, Тпл кінцева - 155°C

Відомо використання відходу виробництва толуїлендіізоціанату- кубового залишку (КО15) в гумових сумішах на основі каучука СКЭП [О возможности использования кубового остатка

толуїлендіізоціаната в резиновых смесях на основе СКЭП / В.С. Лотаков, Л.А. Маркова, В.С. Евчик и др. // Каучук и резина -1983 -№ 4 -С 20 - 22] в якості активатора перекисної вулканізації гум

Винахід ілюструють приклади. Приклад 1

Гумові суміші, склад яких наведено в таблицях 3 - 5, виготовляються по стандартному технологічному режиму для мастильно-бензиностійких гум,

приведеному в таблиці 2. Структуруючі добавки вводяться в гумові суміші наприкінці процесу змішування. Вулканізацію гумових зразків проводять при температурі 153°C протягом 20 хвилин.

Таблиця 2

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

Послідовність операцій	Найменування операцій	Час, хвилини
1	Засипання каучука або каучука з гумовою крихтою	0
2	Засипання диспергатора, противтомлювача, активатора вулканізації, затримувача підвулканізації, 1/2 наповнювача та 1/2 зм'якшувача	1
3	Засипання 1/2 наповнювача та 1/2 зм'якшувача	4
4	Засипання вулканізуючих агентів, прискорювачів вулканізації	7
5	Засипання структуруючих 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

Гумові суміші згідно з винаходом вміщують в якості

каучукової основи - співполімер бутадієну та нитрилакрилової кислоти (бутадієн-нітрильний каучук марки СНК-18),

сірчаної вулканізуючої групи - вулканізуючий агент (сірку), прискорювач вулканізації N,N- дифенілгуанідин та да-/2-бензпiazоліл-/дисульфід, активатор вулканізації (оксид цинку),

затримувача підвулканізації - фталевий ангідрид,

диспергатора - стеаринову кислоту, зм'якшувача - дибутилфталат, наповнювача - технічний вуглець, структуруючий додаток - кубовий залишок КО15 в концентрації від 1,0 до 10,0 мас ч на 100 мас ч каучука

Суміші 1, 10 та 19 відомі по публікації [Шевченко Н.М., Кривошеева Н.А., Кириченко Е.Д. Масло-бензостойкие вулканизаты, модифицированные резиновой крошкой // Тез докл Первой Украинской науч техн конф "Пути повышения работоспособности и эффективности производства шин и резиновых изделий", 25 - 29 сент 1995г - Днепропетровск, 1995 -С 193], вміщують каучук СКН-18 та додаток подрібненого вулканізату на основі цього ж каучука при наступних співвідношеннях 95 / 5, 90 / 10 та 60 / 40 при оптимальному складі усіх компонентів (приведена для порівняння)

Суміші 2 - 5, 11 - 14 та 20 - 23 контрольні, вміщуючі блокований ϵ -капролактамом толуїлендіізоціанат - БКТ в оптимальній та граничній концентраціях, при оптимальному складі всіх використовуваних компонентів

Суміші 6 - 9, 15 - 18 та 24 - 27 вміщують кубовий залишок КО15 в оптимальній та граничній концентраціях при оптимальному складі всіх використовуваних компонентів

Для оцінювання впливу структуруючих додатків на фізико-механічні властивості вулканізованих гум проводили іспити за діючими ДОСТами і визначали такі показники

метод визначення опору роздиранню (ДОСТ 262-79),

метод визначення пружисто-міцносних властивостей при розтягуванні (ДОСТ 270-75),

метод набухання [Шварц А.Г. Применение метода набухания при изучении свойств различных резин // Каучук и резина -1965 -№ 4 -С 39 - 43]

Фізико-механічні властивості прототипа та гум, маючих подрібнений вулканізований, оброблений активним структуруючим додатком КО15, наведені у таблицях 6 - 8

Як видно, вулканізати, оброблені додатком КО15, вміщуючого хлорпохідні, імідні та ізоціанатні групи мають кращі властивості проти вулканізованих, вміщуючих тільки ізоціанатні групи в додатку БКТ. При цьому, максимальне підвищення умовного напруження при здовженні 100%, умовної міцності при розтягуванні, відносного здовження, опору роздиранню, стійкості гумових зразків до набухання в агресивному середовищі як при нормальних умовах, так і в умовах дії підвищеної температури (120°C протягом 72 годин) спостерігається при використанні запропонованого структуруючого додатку в концентрації 2,0 - 5,0 мас ч на 100,0 мас ч каучука (оптимальній концентрації)

Результати іспитів показали, що найкращі властивості мають вулканізати з вмістом 90,0 або 95,0 мас ч гумової суміші та 10,0 або 5,0 мас ч подрібненого вулканізату на основі того ж каучука, що і в гумовій суміші. Збільшення вмісту подрібненого вулканізату знижує не тільки весь комплекс фізико-механічних властивостей створюваних гум, а також затрудняє технологічний процес виготовлення гумових сумішей і погіршує зовнішній вигляд готових виробів

Створена гумова суміш, вміщуюча подрібнений вулканізований та активний структуруючий додаток в оптимальній кількості, може бути використана для виготовлення мастильно-бензиностійких ущільнювальних кілець, експлуатуваних в гідравлічній системі приводу гальм та зчеплень різноманітних автомобілів

продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Параоксинеозон	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Альфоль	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Технічний вуглець П-803(ПМ-15)	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
Дибутилфталат	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Блокований ε-капролактамом толуїлендіізоціанат	-	0,5	1,0	2,0	5,0	-	-	-	-
Кубовий залишок КО15	-	-	-	-	-	1,0	3,0	5,0	10,0

Таблиця 6

Властивості вулканізаторів

Найменування показників	Відо- мий	контрольні				по винаходу			
		Шифри сумішей							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Нормальні умови, температура 25°C									
Умовне напруження при здовженні 100%, МПа,	4,0	4,4	4,5	4,7	4,2	5,0	5,3	5,5	4,1
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	10,8	11,6	11,9	12,0	11,8	11,8	12,2	12,4	11,4
Відносне здовження, %,	225	205	200	202	205	205	202	202	210
Опір роздиру, кН/м,	24,4	26,0	26,1	26,3	24,0	26,3	26,5	26,9	23,8
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	6,0	3,6	3,4	3,2	3,8	3,2	3,0	3,0	3,7
Теплове старіння при температурі 120°C на протязі 72 годин									
Умовне напруження при здовженні 100%, МПа,	2,7	3,0	3,2	3,4	2,9	3,4	3,8	3,9	3,0
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	9,3	11,7	12,1	12,4	11,9	12,3	12,5	12,8	11,7
Відносне здовження, %,	110	120	118	118	120	125	123	122	125
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	8,0	7,5	7,2	7,0	7,3	7,1	7,0	6,8	7,3

Таблиця 7

Властивості вулканізаторів

Найменування показників	Відо- мий	контрольні				по винаходу				
		Шифри сумішей								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Нормальні умови, температура 25°C										
Умовне напруження при здовженні 100%, МПа,	3,1	4,1	4,3	4,5	4,0	4,6	4,8	5,0	4,3	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	9,4	10,8	11,0	11,3	10,8	11,1	11,4	11,8	11,0	
Відносне здовження, %,	230	208	205	208	212	208	205	200	206	
Опір роздиру, кН/м,	20,4	23,9	24,2	24,6	23,0	24,4	24,8	24,9	23,5	
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	6,3	3,9	3,7	3,5	4,0	3,6	3,3	3,2	3,9	
Теплове старіння при температурі 120°C на протязі 72 годин										
Умовне напруження при здовженні 100%, МПа,	1,7	2,2	2,3	2,6	2,4	2,6	2,8	3,0	2,4	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	9,0	11,0	11,2	11,5	10,4	11,3	11,7	12,0	10,8	
Відносне здовження, %,	112	128	130	132	135	126	125	125	128	
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	8,3	7,5	7,3	7,2	7,6	7,3	7,3	7,0	7,5	

Таблиця 8

Властивості вулканізаторів

Найменування показників	Відо- мий	контрольні					по винаходу			
		Шифри сумішей								
		19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Нормальні умови, температура 25°C										
Умовне напруження при здовженні 100%. МПа.	2,3	3,1	3,2	3,3	3,0	3,4	3,6	3,8	3,2	

продовження таблиці 8									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	4,6	4,8	5,0	5,3	5,0	5,2	5,5	5,8	5,1
Відносне здовження, %,	235	196	192	198	195	195	192	195	205
Опір роздиру, кН/м,	19,0	20,0	20,5	20,7	19,8	20,7	20,9	21,2	20,1
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	8,8	8,1	8,0	7,8	8,0	7,8	7,5	7,3	7,8
Теплове старіння при температурі 120°C на протязі 72 годин									
Умовне напруження при здовженні 100%, МПа,	1,0	1,2	1,4	1,7	1,3	1,6	1,7	1,9	1,5
Умовна міцність при розтягуванні, МПа,	3,5	4,0	4,4	4,6	4,5	4,5	4,6	5,1	4,6
Відносне здовження, %,	100	115	118	120	118	120	120	118	122
Максимум набухання зразка у бензиново-иастильному середовищі, %	9,0	8,4	8,2	8,1	8,3	8,0	7,8	7,5	8,4

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
 вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
 (044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
 вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
 (044) 216 – 32 – 71