

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, C08(i9/02, 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 % вага -пропілену, 5-50 % ваги -моновінілзаміщеного ароматичного вуглеводню, 20-90 % ваги-спряженого діолефіну), зм'якшувача, наповнювача.

До недоліків пропонованої гумової суміші варто віднести не тільки низькі фізико-механічні показники гум, але і не високу стійкість даної гуми до підвищених температур (100-120°C) при експлуатації в млинах сухого помелу.

Відома гумова суміш [Гончарова Л.Т., Шварц А.Г., 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 суміш 2,4 і 2,6 толуїлендіізоціанатів.

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

Відома гумова суміш [Резины для выпуска резиновых деталей теплостойкой футеровки шаровых мельниц сухого помола, ТУ-33-2-29-77 Курского завода РТИ], що включає синтетичний ненасичений бутадієн-вітрильний 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 (інденку маренова смола, каніфоль), антискорчиг (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 сутності 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 ГТФПМС (політрифторпропілметилдиметилсилоксан) при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

Ненасичений каучук:

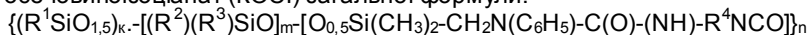
СКН-26М	80,0
СКД	20,0
сірка	1,0-2,0
сульфенамід Ц	2,0-2,5
оксид цинку	5,0-10,0
неозон Д	1,0-2,0
Продукт 4010	1,0-1,5
фталевий ангідрид	0,3-0,5
стеаринова кислота	1,0-2,0
технічний вуглець	65,0-70,0
дибутилфталат	15,0-30,0
каніфоль	3,0-5,0
ПМС або ПФПМС	
(модифікуюча добавка)	0,25-6,0

[Шевченко Н.М., Онищенко З.В., Кузьменко Н.Я., Шелковникова Л.А. /Полиалкилсилоксаны- модификаторы БНК и вулканизаторов на его основе /УКаучук 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 якої є полярні сечовинні і вільні ізоціанатні групи, а також полярний термостійкий кремнійорганічний 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 в якості модифікуючої добавки містить індивідуально і/або в суміші кремнійорганічний олігосечовиноізоціанат (KOCI) загальної формули:



де R¹ - алкіл C₁-C₉, аріл, трифторпропіл, R² і R³ - однакові або різні алкіл, аріл, трифторпропіл, R⁴ - 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

Заявлені кремнійорганічні олігосечовиноізоціанати вперше синтезовані в лабораторії кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпропетровськ) з використанням відомої реакції сечовиностворення шляхом взаємодії відповідних карбофункціональних кремнійорганічних амінів [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.205-207] з діізоціанатами (ароматичними, алкілароматичними, аліфатичними) при відношенні на 1 грам-еквівалент карбофункціонального кремнійорганічного олігоаміну - 1,05 грам моля діізоціанату. Реакцію проводять: при температурі 60-65°C; у середовищі розчинника (хлороформ), який інертний до NCO-груп, та здатний розчиняти утворені олігосечовиноізоціанати: в атмосфері інертного газу і до досягнення розрахункової кількості вільних ізоціанатних груп. Кремнійорганічні олігосечовиноізоціанати це дуже в'язкі, прозорі темного кольору продукти, які вводяться у гумову суміш у вигляді 50% (по масі розчинника) розчину хлороформу.

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

Присутність у структурі гідролітичної та хімічно стійкого $\equiv \text{Si-CH}_2$ - зв'язку ($y \equiv \text{Si-CH}_2 \text{ H-(C}_6\text{H}_5\text{)-(O)C-NH-}$) у карбофункціональному радикалі, з'єднаного із атомом кремнію та сечовиною групою, забезпечує більш високу стійкість як самої модифікуючої добавки, так і вулканізату, вміщуючого цю добавку до гідролітичних, термоокисних процесів, які мають місце при експлуатації вулканізаторів при дії підвищених температур (зокрема, при експлуатації гумової футеровки на основі наведених вулканізаторів в кульових млинах сухого помелу).

Таблиця 1

Характеристика кремнійорганічних олігосечовиноізоціанатів (КОСІ)

№	Показник заломлення n_D^{20}	Молекулярна маса, од. (ебуліса)		Г экв (найдено по % NCO-груп)	Вміст, мас. %			
					Si-груп		NCO- груп	
		найдено	обчислено		найдено	обчислено	найдено	обчислено
1	1,5380	1120	1168	384,6	9,60	9,62	10,80	10,92
2	1,5530	1420	1441	428,1	10,53	10,60	9,82	9,91
3	1,5650	2978	3029	517,2	12,60	12,70	8,05	8,12
4	1,5590	1910	1822	423,4	10,52	10,60	9,92	10,03
5	1,5280	1349	1395	363,3	10,12	10,26	11,44	11,56
6	1,5315	1413	1432	406,2	9,24	9,35	10,26	10,34
7	1,5420	1306	1332	426,4	10,64	10,75	9,77	9,85
8	1,5510	1624	1630	578,5	13,21	13,43	7,20	7,26
9	1,5190	1249	1283	438,9	10,56	10,72	9,49	9,57

Продукти №1, №2, №3, характеризують собою приклади КОСІ у структурі яких змінюється розмір поліфенілсилоксанового блоку $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_k$ від 1 до 7,9.

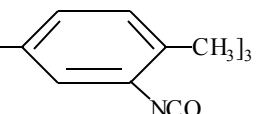
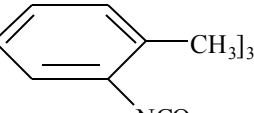
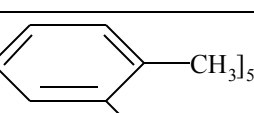
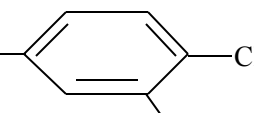
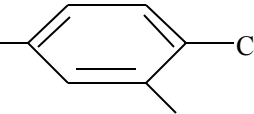
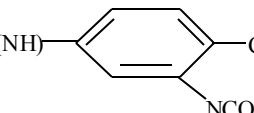
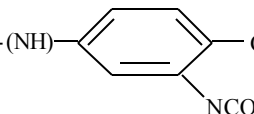
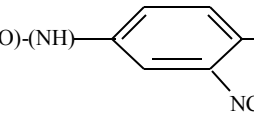
Продукти №2, №5, №6 характеризують собою приклади КОСІ, у структурі яких, змінюється природа радикалів R^1 біля атому кремнію блока $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$ фенільного на металний, або на нонільний відповідно.

Продукти №2, №4 характеризують собою приклади КОСІ, в структурі яких, у блока $[\text{O}_{0,5}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N-(C}_6\text{H}_5\text{)-(O)C-NH-R}^4\text{NCO}]$ змінюється природа ізоціанатної складової (остаток ароматичної - суміші ізомерів толуїлендіізоціанату, на остаток аліфатичного гексаметилендіізоціанату).

Продукти №1 і №7 характеризують собою приклади КОСІ, в структурі яких, є додатковий силосановий блок $[(R^2)(R^3)SiO]$.

Таблиця 2.

Константи та структурні формули кремнійорганічних олігосечовноізоціанатів (КОСІ)
 $\{(R^1SiO_{1,5})_k - [(R^2)(R^3)SiO]_m - [O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - R^4NCO]\}_n$

№	κ	μ	η	Структурна формула сполуки
1	1	—	3	$C_6H_5Si[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_3$ 
2	2,04	—	3,4	$(C_6H_5SiO_{1,5})_{2,4}[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{3,4}$ 
3	7,9		5,8	$(C_6H_5SiO_{1,5})_{7,9}[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{5,8}$ 
4	2,58	~	4,3	$(C_6H_5SiO_{1,5})_{2,58}[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_4H_5) - C(O) - (NH) - (CH_2)_6 - NCO]_{4,3}$
5	1,3	—	3,8	$(CH_3SiO_{1,5})_{1,3}[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{3,8}$ 
6	1,27	—	3,5	$(C_6H_9SiO_{1,5})_{1,27}[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{3,5}$ 
7	1	1	3,1	$(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(C_6H_5)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{3,1}$ 
8	2	3	2,8	$(C_6H_5SiO_{1,5})_2[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3[O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{2,8}$ 
9	1	1	2,9	$(C_6H_5SiO_{1,5})[(CH_3)(CF_3CH_2CH_2)SiO][O_{0,5}Si(CH_3)_2 - CH_2 - N(C_6H_5) - C(O) - (NH) - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3]_{2,9}$ 

Продукти №7 і №8-характеризують собою приклади КОСІ., в структурі яких, зростає розмір еластичного блоку $[(R^2)(R^3)SiO]_m$ від 1 до 3.

Продукти №7 і №9 - характеризують собою приклади КОСІ, в структурі яких у кремнію еластичного блоку $[(R^2)(R^3)SiO]$ змінюється фенільний радикал на трифторпропільний.

Гумові суміші, виготовляються по стандартному технологічному режиму для фугеровочних 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 - кремнійорганічний олігосечовиноізоціанат в концентрації від 1,0 до 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч.

Приводимо приклади конкретного виконання винаходу.

Приклад 1-

Суміш 1- прототип.

Приклад 2.

Таблиця 3

Режим виготовлення гумових сумішей у лабораторному гумозмішувачі вмісткістю 2 л 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 вулканізації, 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 й до температури 50-60°C.	2
Всього:			11
Примітка: термін зберігання гумової суміші не більше 10 діб			

Суміш 2 - контрольна - відома по публікації [Шевченко П.М; «Синтез теплоізносостойких резин для футеровки шаровых мельниц» Дис. ... кандидата техн. наук, 1989, Днепропетровск, ДХТИ им. Ф.Э Дзержинского С.73-76], включаючи 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 компонентів.

Приклад 7,

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

Приклад 8.

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

Приклад 9.

Суміш 9, вміщує продукт №4 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Приклад 10.

Суміш 10, вміщує продукт №5 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Приклад 11.

Суміш 11, вміщує продукт №6 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Приклад 12.

Суміш 12, вміщує продукт №7 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Приклад 13.

Суміш 13, вміщує продукт №8 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Приклад 14.

Суміш 14, вміщує продукт №9 (табл.1) в оптимальній та граничній концентрації, при оптимальному складі усіх компонентів.

Для оцінювання впливу додатків на фізико-механічні властивості вулканізаторів проводили іспити за діючими ДОСТами і визначали такі показники:

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

- метод випробування на стійкість до термічного старіння (ДОСТ 9024-74);

- метод визначення стирання при ковзані (ДОСТ 426-57);
- метод визначення твердості в міжнародних одиницях (ДСТ 263-75),
- метод визначення еластичності (ДСТ 6950-73).

Склад гумових сумішей приведено у таблиці 4, властивості прототипу та гум, модифікованих КОСІ, приведені у таблиці 5.

Наведені дані свідчать про позитивну дію модифікаторів КОСІ на показники вулканізаців. Зміна фізико-механічних характеристик вулканізаців модифікованих продуктом №1 в залежності від кількості введенного КОСІ, має екстремальний характер, з оптимумом властивостей які досягаються при 3,0 мас. ч. активного модифікатора ла. 100,0 мас. ч. каучуку. Підвищення кількості модифікатора у гумовій суміші веде до зниження міцностних показників, підвищенню еластичності, відносного подовження, що свідчить про те що не всі ізоціанатні групи вступають у хімічні реакції, а частка цих груп залишається у вільному, як би в «замороженому» стані. Таким чином, наряду з реакціями структурування у системі (при вулканізації) спостерігаються і реакції розриву ланцюга (олігомерізації), і тим у більшому ступені, чим більший надлишок модифікатора КОСІ, що негативно впливає на міцностні показники вулканізаців.

Слід відзначити, що у всіх вулканізатах, модифікованих КОСІ, спостерігається підвищення умовного напруження в процесі подовження при 300% на 10-20%, умовної міцності в процесі розтягування на 9-13% в залежності від будови кремнійорганічного олігосечовиноізоціанату. Після дії температури 130°C протягом 72 годин умовна міцність в процесі розтягування підвищилася на 1-2%, або знизилася на 3-5 % і відносне подовження знизилася на 34-41% проти 7 та 52 % для прототипу, що забезпечить вулканізатам з КОСІ велику працездатність в екстремальних умовах.

Совокупність признаков, які заявляються, з порівнянням із прототипом, дозволяє підвищити міцностні характеристики вулканізаців не тільки за рахунок хімічних реакцій (уретане-, аміно-, амід-, сечовино-, біурето-, алофанатоутворення), а і за рахунок реалізації значно більшої кількості фізичних зв'язків, обумовлених присутністю у структурі КОСІ полярних; сечовинних та ізоціанатних груп, а також термостійкого поліметилсилоксанового блоку, сформованого ще на стадії синтезу у вигляді внутрішньомолекулярноциклізованих та драбинних органосилоксанових структур і радикалів біля атому кремнію (фенільного, ношльного, трифторпропільного).

Усі ці фактори, сприяють не тільки підвищенню міцностних характеристик вулканізаців, а і сприяють і підвищенню стійкості вулканізаців на основі заявляємої гумової суміші до термоокисної деструкції, яка відбувається при підвищених температурах.

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.

Таблиця 4

Склад гумових сумішей

Шифр гумової суміші та вміст компонентів у суміші, мас. ч

[illegible]

Таблиця 5

Властивості вулканізаців

Показник Шифр сумішей	прототип	відома	по винаходу											
	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	7,8	8,6	8,2	7,2	8,4	8,3	8,8	8,0	8,8	8,5	8,1	8,3
Умовна міцність в процесі розтягування, МПа	18,3	17,8	20,2	20,5	20,4	19,6	220,2	220,1	20,4	20,0	220,7	20,4	20,0	20,3
Відносне подовження, %	690	680	640	635	640	660	640	640	630	630	630	640	650	645
Твердість ТМ-2, умов. од.	58	66	63	66	64	62	64	63	64	64	64	62	63	62
Еластичність за відскоком, %	25	22	23	22	22	23	22	22	22	22	22	22	23	23
Зносостійкість, м ³ /тДж	34,8	35,7	31,0	30,6	31,0	31,7	30,0	29,9	31,4	31,8	27,6	29,0	28,3	28,0
Теплове старіння при 130°C протягом 72 годин														
Умовна міцність в процесі розтягування, МПа	17,0	15,0	19,7	20,1	19,9	18,8	19,7	20,3	19,9	19,6	19,8	19,9	20,4	19,8

Відносне подовження, %	335	250	370	380	400	420	390	395	400	380	410	410	435	420
Коефіцієнти теплового старіння:														
K _r	0,93	0,84	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	1,01	0,98	0,98	0,96	0,98	1,02	0,98
K ₁	0,49	0,38	0,57	0,59	0,62	0,63	0,61	0,61	0,63	0,60	0,65	0,64	0,66	0,65