

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23018

(13) С1

(46) 2020.06.30

(51) МПК

C 08L 9/00 (2006.01)

C 08K 3/01 (2018.01)

C 08K 5/00 (2006.01)

(54)

РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(21) Номер заявки: а 20180509

(22) 2018.12.13

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Государственное научное учреждение "Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Прокопчук Николай Романович; Вишневецкий Константин Викторович; Крутько Эльвира Тихоновна; Прокопович Ярослав Михайлович; Бей Максим Петрович; Ювченко Анатолий Петрович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Государственное научное учреждение "Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) RU 2014121938 А, 2015.

UA 89011 С2, 2009.

RU 2461591 С1, 2012.

RU 2232170 С1, 2004.

RU 2145616 С1, 2000.

RU 2009152 С1, 1994.

SU 1479467 А1, 1989.

BY 17497 С1, 2013.

RU 2464291 С1, 2012.

RU 2129132 С1, 1999.

(57)

1. Резиновая смесь, включающая комбинацию синтетических полиизопренового каучука СКИ-3 и бутадиенового каучука СКД, серу, ускоритель вулканизации, стеариновую кислоту, воск, смолу, технический углерод и оксид цинка, отличающаяся тем, что содержит ускоритель CBS, воск ЗВС, инден-стирольную смолу СИС, масло И-40, технический углерод N330 и дополнительно содержит антиоксидант бРРД и битум при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|------------------------------|-----------|
| полиизопреновый каучук СКИ-3 | 20,0-30,0 |
| бутадиеновый каучук СКД | 20,0-30,0 |
| сера | 1,0-2,0 |
| ускоритель CBS | 0,4-1,2 |
| стеариновая кислота | 1,5-2,0 |
| воск ЗВС | 1,0-2,0 |
| инден-стирольная смола СИС | 0,5-3,0 |
| масло И-40 | 2,0-5,0 |
| технический углерод N330 | 28,0-37,0 |
| оксид цинка | 1,5-2,0 |
| антиоксидант бРРД | 0,3-1,1 |
| битум | 2,0-3,5. |

ВУ 23018 С1 2020.06.30

2. Резиновая смесь по п. 1, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит модифицированную канифоль, представляющую собой имид на основе аддукта канифоли и цитраконового ангидрида с октиламином или имидоамид аддукта канифоли и малеинового ангидрида с анилином в количестве до 3 мас. %.

Изобретение относится к резинотехнической промышленности, в частности к разработке рецептуры резиновой смеси на основе неполярного каучука или комбинации синтетических каучуков, и может быть использовано в шинной и резинотехнической промышленности. Резиновая смесь включает в себя комбинацию синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, антиоксидант, вулканизирующую группу, оксид цинка, стеариновую кислоту, наполнитель, пластификаторы, кроме того, дополнительно включает модифицированную канифоль.

Использование данного изобретения, реализуемого на стандартном оборудовании, позволяет повысить клейкость резиновых смесей на основе неполярных синтетических каучуков, при этом увеличиваются также физико-механические показатели резин.

В резиновой промышленности широко используются канифоль и добавки на ее основе, а также другие смолы и продукты на их основе в качестве твердых пластификаторов в рецептурах резиновых смесей, улучшающих технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций [1, 2].

Известна резиновая смесь на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, содержащая смесевые композиции на основе канифоли с ϵ -капролактом, N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамином и оксидом цинка, содержащие кроме указанной сложной добавки, серу, сульфенамид Ц, оксид цинка, бензойную и олеиновую кислоты, Антискорчинг РVI, Диафен ФП, Ацетоананил Н, защитный воск, масло, инден-стирольную смолу (СИС) [3]. Однако резины, получаемые на основе данной смеси, обладают не достаточно высокими физико-механическими свойствами.

Наиболее близкой по технической сущности к изобретению является композиция, содержащая смесевые композиции на основе канифоли с ϵ -капролактом, N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамином, нефтеполимерной смолой и защитным воском [4] на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, содержащие также технический углерод N339 для протекторов шин. Однако данная смесь характеризуется достаточно низким значением клейкости, особенно после охлаждения смесей.

Технической задачей изобретения является повышение клейкости смесей и физико-механических свойств вулканизатов при сохранении основных эксплуатационных характеристик резин, а также расширение ассортимента веществ, используемых в качестве пластификаторов в эластомерных композициях.

Поставленная задача решается тем, что:

1. Резиновая смесь, включающая комбинацию синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, серу, ускоритель вулканизации, стеариновую кислоту, воск, масло, технический углерод и оксид цинка, отличающаяся тем, что содержит ускоритель CBS, воск ЗВС, инден-стирольную смолу СИС, масло И-40, технический углерод N330 и дополнительно содержит антиоксидант БРРД и битум при следующем содержании компонентов, мас. %:

| | |
|--------------------------------|-----------|
| полиизопреновый каучук СКИ-3 | 20,0-30,0 |
| полибутадиенового каучуков СКД | 30,0-20,0 |
| сера | 1,0-2,0 |
| ускоритель CBS | 0,4-1,2 |
| стеариновая кислота | 1,5-2,0 |
| воск ЗВС | 1,0-2,0 |
| инден-стирольная смола СИС | 3,0-0,5 |

BY 23018 C1 2020.06.30

| | |
|--------------------------|-----------|
| масло И-40 | 2,0-5,0 |
| технический углерод N330 | 28,0-37,0 |
| оксид цинка | 1,5-2,0 |
| антиоксидант 6PPD | 0,3-1,1 |
| битум | 2,0-3,5. |

2. Резиновая смесь по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит модифицированную канифоль, представляющую собой имид на основе аддукта канифоли и цитраконового ангидрида с октиламином или имидоамид аддукта канифоли и малеинового ангидрида с анилином в количестве до 3 мас. %.

Модифицированная канифоль получена путем обработки аддукта канифоли и цитраконового ангидрида *n*-октиламином при 180-200 °С в течение 8 ч (аддукт ОКЦА, представляет собой смесь *N*-октилимидов цитраконопимаровой кислоты и не вступивших в реакцию смоляных кислот) или обработкой канифольномалеинового аддукта анилином при 170-220 °С в течение 8 ч (аддукта АКМА, смесь *N*-фенилимида-, имидоамида малеопимаровой кислоты и *N*-фениламинов смоляных кислот).

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1 (резиновая смесь, содержащая инден-стирольную смолу и без модифицирующей канифоли).

Резиновая смесь изготавливается в две стадии. На первой стадии смешение происходит в резиносмесителе, и в каучук последовательно вводятся все ингредиенты за исключением вулканизирующей системы. Во вторую стадию вводят ускоритель CBS и вулканизирующий агент - серу. Вулканизацию проводят в любом гидравлическом прессе с электрическим обогревом при температуре 143 °С, давлении не менее 10,0 МПа в течение 40 мин. Выдержка вулканизатов до испытаний составляет не менее 6 ч.

Пример 2 (табл. 1, резиновая смесь с индексом 1).

Резиновая смесь изготавливается в две стадии. На первой стадии смешение происходит в резиносмесителе, и в каучук последовательно вводятся все ингредиенты за исключением вулканизирующей системы. Отличается тем, что 1/3 часть промышленной смолы СИС заменена на АКМА. Во вторую стадию вводят ускоритель CBS и вулканизирующий агент - серу. Вулканизацию проводят в любом гидравлическом прессе с электрическим обогревом при температуре 143 °С, давлении не менее 10,0 МПа в течение 30 мин. Выдержка вулканизатов до испытаний составляет не менее 6 ч.

Примеры 3-4.

Выполнены аналогично примерам 2-7, но отличаются разным соотношением компонентов смеси.

Составы известной и предлагаемой резиновой смеси приведены в табл. 1.

Свойства смесей оценивают по физико-механическим свойствам вулканизатов. Результаты проведенных сравнительных испытаний вулканизатов (прототипа и заявляемой резиновой смеси) приведены в табл. 2.

Использование данного изобретения, реализуемого на стандартном оборудовании, позволяет повысить износостойкость и стойкость к тепловому старению, а также уменьшить относительную остаточную деформацию сжатия. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, сопротивление истиранию резины, изготовленной из заявляемой резиновой смеси, по сравнению с материалом прототипа возросло на 14 %, при этом относительная остаточная деформация сжатия уменьшилась более чем в 2,5 раза. Теплостойкость резин с УНМ по сравнению с образцами без добавки увеличилась более чем на 10 %.

Применение резиновой смеси заявляемого состава позволит повысить ресурс и надежность работы узлов трения и уплотнительных изделий.

В табл. 1 приведены составы предлагаемых резиновых смесей.

Таблица 1

| Ингредиенты | Дозировка, мас. % | | | | | | |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | индекс исследовательской смеси/вводимые пластификаторы и их содержание | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | СИС | СИС/АКМА | СИС/АКМА | СИС/АКМА | СИС/ОКЦА | СИС/ОКЦА | СИС/ОКЦА |
| СКИ-3 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| СКД | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| Сера | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Ускоритель CBS | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Стеариновая кислота | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Оксид цинка | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Антиоксидант 6PPD | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Масло И-40 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Воск ЗВС | 1,1 | 1,1 | 1Д | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Битум | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Смесевая добавка по прототипу/СИС/Модифицированная канифоль | 1,7 | 1,13/0,57 | 0,85/0,85 | 0,57/1,13 | 1,13/0,57 | 0,85/0,85 | 0,57/1,13 |
| Технический углерод N330 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |

Свойства резиновых смесей оценивают по клейкости и физико-механическим свойствам вулканизатов в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 9.024-74, ГОСТ 263-75. Клейкость оценивали по методике, предлагаемой фирмой Монсанто, на приборе "Tel-Tak". Прочность связи резины с кордом оценивали по ГОСТ 14863. Результаты проведенных сравнительных испытаний прототипа и заявляемой резиновой смеси и вулканизатов на их основе приведены в табл. 2.

Результаты проведенных сравнительных испытаний прототипа и заявляемой резиновой смеси и вулканизатов на их основе приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Ингредиенты | Дозировка, мас. % | | | | | | | |
|--|-------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | прототип | индекс исследовательской смеси | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Клейкость резиновой смеси на приборе "Tel-Tak" сразу после приготовления смесей, кПа | 110 | 160 | 144 | 147 | 157 | 166 | 172 | 135 |
| Клейкость резиновой смеси на приборе "Tel-Tak" через 1 сутки после изготовления, кПа | 80 | 140 | 128 | 129 | 137 | 145 | 150 | 115 |
| Условная прочность при (30 % для прототипа) 100 %-ном удлинении, МПа | 8,8 | 3,9 | 3,4 | 3,8 | 4,4 | 4,0 | 4,3 | 4,6 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 15,5 | 14,9 | 15,1 | 15,8 | 15,3 | 15,8 | 17,1 | 15,5 |
| Относительное удлинение, % | 540 | 580 | 590 | 580 | 570 | 550 | 560 | 540 |
| Твердость по Шор А, ед. Шор А | - | 64,7 | 66,5 | 67,5 | 66,3 | 67,1 | 66,8 | 65,9 |
| Прочность связи резины с кордом: | | | | | | | | |
| при н.у. | - | 61,1 | 56,2 | 55,3 | 60,1 | 63,4 | 65,7 | 56,6 |
| при 100 °С | - | 39,6 | 37,5 | 37,3 | 39,3 | 39,6 | 37,4 | 38,1 |

ВУ 23018 С1 2020.06.30

Продолжение таблицы 2

| Ингредиенты | Дозировка, мас. % | | | | | | | |
|---|-------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | прототип | индекс исследовательской смеси | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Прочность связи резины с кордом после старения: | | | | | | | | |
| 16 ч при 120 °С | - | 55,6 | 54,2 | 59,3 | 68,3 | 57,5 | 69,1 | 52,3 |
| 6 ч при 90 °С в среде 5 %-ного NaCl | - | 41,8 | 45,3 | 45,9 | 62,5 | 68,8 | 58,1 | 58,8 |
| 120 ч при 90 °С в паровоздушной среде | - | 49,1 | 39,5 | 66,3 | 60,7 | 62,9 | 70,6 | 60,6 |

Представленные в табл. 2 данные показывают, что использование данного изобретения, реализуемого на стандартном оборудовании, повышает клейкость резиновых смесей на основе неполярных синтетических каучуков, при этом увеличиваются также физико-механические показатели резин.

Таким образом, применение резиновой смеси заявляемого состава позволит повысить клейкость резиновых смесей, повысить упруго-прочностные свойства резин и прочность связи с полиэфирным кордом, что позволит улучшить качество многослойных (в т.ч. резинотекстильных) сборных изделий на стадии сборки и готовой продукции при эксплуатации, при этом снижается содержание промышленно выпускаемой инден-стирольной смолы.

В Республике Беларусь данное изобретение может быть внедрено на предприятиях резиновой промышленности, выпускающих многослойные и/или армированные резиновые изделия, в частности на ОАО "Амкодор-Эластомер", ОАО "Белшина".

Источники информации:

1. Патент РФ 2130042, МПК С 09F 1/04, 1997.
2. Патент РФ 2232170, МПК С 08L 93/04, С 08L 9/06, С 08L 9, С 08К 5/372, С 08К 5/18, С 08К 5/09, С 08К 5/01, С 08К 3/22, 2002.
3. Патент РФ 2559468, МПК С 09J 11/06, С 09F 1/04, 2013.
4. Патент РФ 2464291, МПК⁶ С 08L 61/1, С 08L 63/00, С 08К 3/00, 2012 (прототип).