



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 507 221** (13) **C1**

(51) МПК

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 17/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

C08K 5/40 (2006.01)

C08K 5/44 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012128118/05, 03.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.07.2012

(45) Опубликовано: 20.02.2014 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2437903 C2, 27.12.2011. RU 2322462 C2, 20.04.2008. RU 2125068 C1, 20.01.1999. RU 2425850 C2, 10.08.2011. SU 1509370 A1, 23.09.1989. US 6756106 B2, 29.06.2005. KR 20110051317 A, 18.05.2011.

Адрес для переписки:

428015, г.Чебоксары, Московский пр., 15,
ЧГУ, ОИС, Н.Б. Шалуновой

(72) Автор(ы):

Кольцов Николай Иванович (RU),

Яругина Анастасия Владиславовна (RU),

Ушмарин Николай Филиппович (RU),

Капитонова Маргарита Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Чувашский государственный университет
имени И.Н. Ульянова" (RU)

(54) МАСЛОБЕНЗОСТОЙКАЯ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к резиновой промышленности и может быть использовано при изготовлении резиновых износостойких изделий конструкционного назначения, работающих в условиях интенсивного изнашивания, низких температур и агрессивных сред. Маслобензостойкая резиновая смесь содержит бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН, каучук изопреновый СКИ-3, каучук метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15, серу, сульфенамид Ц, стеарин, технический углерод П324, оксид

цинка, регенерат РШТ, тиурам Д, каолин, битум нефтяной, нафтам - 2, масло И-8А, N-нитрозодифениламин, и технологические добавки - диспрактол КС и смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол ДФК-1. Изобретение позволяет снизить себестоимость резиновой смеси за счет введения более дешевых технологических добавок, а также повысить условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, снизить показатели истираемости. 2 табл.

RU 2 507 221 C1

RU 2 507 221 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)*C08K 5/44* (2006.01)*C08L 9/02* (2006.01)*C08L 9/06* (2006.01)*C08L 17/00* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)*C08K 3/06* (2006.01)*C08K 3/22* (2006.01)*C08K 5/09* (2006.01)*C08K 5/18* (2006.01)*C08K 5/40* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012128118/05, 03.07.2012**(24) Effective date for property rights:
03.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **03.07.2012**(45) Date of publication: **20.02.2014 Bull. 5**

Mail address:

**428015, g.Cheboksary, Moskovskij pr., 15, ChGU,
OIS, N.B. Shalunovoj**

(72) Inventor(s):

**Kol'tsov Nikolaj Ivanovich (RU),
Jarutkina Anastasija Vladislavovna (RU),
Ushmarin Nikolaj Filippovich (RU),
Kapitonova Margarita Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Chuvashskij
gosudarstvennyj universitet imeni I.N.
Ul'janova" (RU)****(54) OIL-AND-PETROL RESISTANT RUBBER MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to rubber industry and can be used in making wear-resistant rubber articles for construction purposes, operating in conditions of intense wear, low temperatures and aggressive media. The oil-and-petrol resistant rubber mixture contains butadiene-nitrile rubber BNKS-40AMN, isoprene rubber SKI-3, methyl styrene rubber SKMS-30 ARKM-15, sulphur, sulphenamide Ts, stearine, technical carbon P324, zinc oxide,

regenerate RShT, thiuram D, kaolin, petroleum bitumen, naphtham-2, oil I-8A, N-nitrosodiphenylamine, and process additives - dispractol KS and a mixture of diphenyl carbonate and dimethyl carbonate resin DFK-1.

EFFECT: invention reduces the cost of the rubber mixture owing to use of cheaper process additives, and increases nominal tensile strength and breaking elongation, and reduces the abrasion index.

2 tbl

Изобретение относится к резиновой промышленности и может быть использовано при изготовлении резиновых износостойких изделий конструкционного назначения, работающих в условиях интенсивного изнашивания, низких температур и агрессивных сред, применяемых в конструкциях машин, механизмов, технологического оборудования.

Известна маслостойкая резиновая композиция на основе бутадиеннитрильного каучука, содержащая серу, М-циклогексилбензотиазолсульфенамид-2, стеарин, инденкумароновую смолу, цинковые белила, мягчители дибутилсебацинат или дибутилфталат, технический углерод, термостабилизатор олигомер 2,2,4 триметил-1,2дигидрохинолина, в качестве вулканизирующего агента - тетраметилтиурамдисульфид, для повышения диспергируемости ингредиентов и улучшения физико-механических показателей содержит гекса-хлор-п-ксилол, ингибитор N-фенил-N¹-изопропил-п-фенилендиамин и противоутомитель диоктиламин(4-фениламинофенил) тиофосфоновой кислоты RU 2356917 МПК C08L 9/02, C08K 13/02, C08K 5/03, C08K 3/04, 3 C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09; опубл. 27.05.2009.

Недостатком данной резиновой смеси являются недостаточно высокие значения износостойкости.

Известна морозостойкая резиновая смесь, обладающая маслостойкостью и износостойкостью на основе бутадиен-нитрильного каучука, включающая серу, N₁N¹-дифенилгуанидин, ди-(2-бензотиазолил)дисульфид, оксид цинка, альдоль - N-(4-гидроксифенил)нафтилами-2, N-(1,3-диметилбутил)-N¹-фенилендиамин-1,4 технический углерод П803 с удельной поверхностью 12-18 м²/г, стеариновую кислоту, дибутилфталат, дисульфид молибдена, - сиалон, фторопласт - 4 МБ RU 2125068 МПК⁶ C08L 9/02, C08K 13/02, C08K 13/02, C08K 3:06, C08K 3:04, C08K 3:22, C08K 3:30, C08K 3:28; опубл. 20.01.1999.

Однако данная резиновая смесь имеет недостаточно высокие показатели относительного удлинения при разрыве. Кроме того, эта смесь содержит дорогой импортный противостаритель N-(1,3-диметилбутил)-N-фенилендиамин-1,4, (сантофлекс 13, производитель Англия), что значительно удорожает ее стоимость.

Известна морозо-, износо-, маслостойкая резина на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18, включающая серу, оксид цинка, N,N-дифенилгуанидин, технический углерод П803. В резиновую смесь дополнительно вводят полимерную композицию сверхвысокомолекулярного полиэтилена с природным цеолитом при их массовом соотношении 10-30:0,5-2,0 в количестве 10,5-32,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука RU 2326903 МПК C08L 9/02, C08L 23/06, C08K 3/36, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09, C08K 5/10; опубл. 20.06.2008.

К недостаткам известной резиновой смеси следует отнести недостаточно высокие значения относительного удлинения при разрыве.

Наиболее близким техническим решением, принятым за прототип, является композиционный маслобензостойкий износо-морозостойкий материал, включающий следующие компоненты, мас.ч. (на 100 ч. массы каучука): БНКС-18АН - 34,51-38,48, серу - 0,9-1,0, сульфенамид Ц - 1,04-1,15, N,N-дифенилгуанидин - 0,07-0,12, белила цинковые - 1,04-1,15, диафен ФП - 0,35-0,36, ацетонанил Н - 0,69-0,77, канифоль - 0,69-0,77, стеарин - 0,35-0,38, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, модифицированный 7 мас.% природного углеродсодержащего материала-карбосила - 5,76-15,50, технический углерод П-803 - 27,61-30,79, технический углерод П-324 - 6,9-7,76, диоктилсебацинат -

10,35-11,54. RU 2437903 МПК C08L 9/02, C08L 23/06, C08L 93/04, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09, C08K 5/10, C08K 5/18, опубл. 27.12.2011.

Недостатком данной резиновой смеси являются недостаточно высокие показатели физико-механических свойств. Резиновая смесь также содержит модифицированный природным углеродсодержащим материалом - карбоксил сверхвысокомолекулярный полиэтилен, который технологически трудно изготавливается.

Задачей изобретения является создание маслобензостойкой резиновой смеси с повышенными физико-механическими показателями, а именно условной прочности при растяжении, относительным удлинением при разрыве, уменьшенными значениями истираемости, а также пониженной стоимости, за счет введения более дешевых технологических добавок, расширение ассортимента смесей данного назначения.

Технический результат - снижение себестоимости резиновой смеси, за счет введения более дешевых технологических добавок, а также повышение физико-механических показателей, а именно условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, истираемости.

Технический результат достигается тем, что маслобензостойкая резиновая смесь, содержащая бутадиен-нитрильный каучук, серу, сульфенамид Ц, стеарин, технический углерод ПЗ24, согласно изобретению, дополнительно содержит синтетический каучук изопреновый, синтетический каучук метилстирольный, регенерат РШТ, тиурам Д, оксид цинка, каолин, битум нефтяной, нафтам - 2, масло И-8А, N-нитрозодифениламин, и технологические добавки - диспрактол КС и смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол (ДФК-1) в следующих соотношениях компонентов, в масс. ч.:

| | | |
|----|--|-----------|
| | Синтетический каучук изопреновый СКИ-3 | 20,0-40,0 |
| | Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН | 30,0-50,0 |
| | Синтетический каучук метилстирольный | |
| 30 | СКМС-30 АРКМ-15 | 20,0-40,0 |
| | Регенерат РШТ | 16,0-17,0 |
| | Сера | 1,0-2,0 |
| | Сульфенамид Ц | 1,5-2,5 |
| | Тиурам Д | 1,0-1,5 |
| 35 | Оксид цинка | 3,0-4,0 |
| | Стеарин | 1,5-2,0 |
| | Технический углерод ПЗ24 | 53,0-60,0 |
| | Каолин | 4,0-5,0 |
| | Битум нефтяной | 6,0-8,0 |
| 40 | Нафтам - 2 | 1,5-2,5 |
| | Масло И-8А | 4,0-6,0 |
| | N-нитрозодифениламин | 0,4-0,6 |
| | Диспрактол КС | 0-2,5 |
| | Смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол (ДФК-1) | 0-3,33 |

Отличительными признаками заявляемого изобретения являются вышеперечисленные дополнительные компоненты и соотношение их с уже известными. Такое соотношение новых признаков с известными позволяет улучшить физико-механические характеристики резины, а именно условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, улучшенные значения истираемости. Помимо этого смесь содержит более дешевые технологические добавки Диспрактол КС и ДФК-1, что значительно удешевляет стоимость конечной продукции. Диспрактол КС представляет собой сплав ε-капролактама с

производными п-фенилдиамина, канифолью и продуктами переработки нефти и защитного воска в виде бесформенных пластинок от серого до коричневого цвета (Пучков А.Ф. Получение и свойства Диспрактола КС - заменителя канифоли / А.Ф. Пучков, А.И. Олефир, А.В. Голубь, В.Ф. Каблов // Каучук и резина. - 2012. - №2. - С.36-39). ДФК-1 представляет собой смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол в виде чешуек от белого до коричневого цвета, применяющуюся в производстве резинотехнических изделий для улучшения перерабатываемости при сохранении на высоком уровне упруго-прочностных свойств их вулканизатов. Использование этих добавок в сочетании с заявляемыми компонентами позволяет создать маслобензостойкую резиновую смесь с улучшенными физико-механическими свойствами и расширить ассортимент средств данного назначения.

Пример.

Резиновую смесь готовили смешением всех рецептурных компонентов с последующим вальцеванием на вальцах ЛБ 320/150/150 по режимам, принятым для смеси 453 по ТУ 2512-148-00300209-2002 на основе изопренового, метилстирольного и бутадиен-нитрильного каучуков. Составы резиновых смесей приведены в табл.1.

Маслобензостойкость и физико-механические показатели определялись по ГОСТ 9.024-74, 9.030-74 и ГОСТ 270-75 соответственно. Полученные данные приведены в таблице 2.

Для получения резиновой смеси использовали следующие материалы: Синтетический каучук изопреновый марки СКИ-3 - ГОСТ 14925-79; синтетический каучук метилстирольный марки СКМС-30 АРКМ-15 - ГОСТ 11138-78; бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-40 АМН - ТУ 38.30313-98; углерод технический (ТУ ПЗ24) - ГОСТ 7885-86; цинковые белила (оксид цинка) - ГОСТ 202-84; стеарин - ГОСТ 6484-84; сера - ГОСТ 127.4-93; сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид) - ТУ 2491-055-00-05761637-2005; тиурам Д - ГОСТ 740-76; каолин - ГОСТ 19608; битум нефтяной - ТУ 38.101859-81; нафтам-2 (фенил-2-нафтиламин) - ГОСТ 39-79; канифоль сосновая - ГОСТ 19113-94; масло индустриальное И-8А - ГОСТ 20799-88; регенерат РШТ - ТУ 38.108053-89; N-нитрозодифениламин (N-НДФА) - ТУ 6-14-907-88; диспрактол КС (сплав ε-капролактама с производными п-фенилдиамина, канифолью и продуктами переработки нефти) - ТУ 2494-006-98528460-2010; ДФК-1 (смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол) - ТУ 2451-019-74584703-2012.

Таблица 1

| № п/п | Наименование материалов | Составы, масс.ч. | | | |
|-------|--|------------------|------|------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | Прототип |
| 1 | Синтетический каучук изопреновый СКИ-3 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | |
| 2 | Синтетический каучук метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15 | 30,0 | 40,0 | 20,0 | - |
| 3 | Каучук бутадиен-нитрильный: | | | | |
| | БНКС-40АМН | 50,0 | 30,0 | 40,0 | 38,48 |
| | БНКС-18 АН | - | - | - | - |
| 4 | Вулканизирующий агент: | | | | |
| | Сера | 1,0 | 1,2 | 2,0 | 1,0 |
| 5 | Оксид цинка (активатор вулканизации) | 3,0 | 4,0 | 4,0 | 1,15 |
| 6 | Ускорители вулканизации: | | | | |
| | Тиурам Д | 1,0 | 1,5 | 1,5 | - |

| | | | | | |
|--|---------------|-----|-----|-----|------|
| | Сульфенамид Ц | 2,0 | 1,5 | 2,5 | 1,15 |
|--|---------------|-----|-----|-----|------|

| | | | | | |
|----|---|------|------|------|-------|
| | N,N-дифенилгуанидин | - | - | - | 0,12 |
| 7 | Пластификаторы: | | | | |
| | Масло И-8А | 4,5 | 4,0 | 6,0 | - |
| | Диоктилсебацат | - | - | - | 11,54 |
| 5 | Битум нефтяной | 6,0 | 8,0 | 6,0 | - |
| | Стеарин | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 0,38 |
| 8 | Наполнители: | | | | |
| | Технический углерод П324 | 53,0 | 55,0 | 60,0 | 7,76 |
| | Технический углерод П803 | - | - | - | 30,79 |
| 10 | Каолин | 5,0 | 4,0 | 4,0 | - |
| | Регенерат РШТ | 17,0 | 16,5 | 16,0 | - |
| 9 | Антиоксиданты: | | | | |
| | Нафтам-2 | 2,0 | 2,5 | 1,5 | - |
| | Диафен ФП | - | - | - | 0,36 |
| 15 | Ацетонанил Н | - | - | - | 0,77 |
| 10 | N-нитрозодифениламин (замедлитель вулканизации) | 0,4 | 0,5 | 0,6 | - |
| 11 | Технологические добавки: | | | | |
| | Канифоль | - | - | - | 0,77 |
| | Диспрактол КС | 2,0 | 2,5 | - | - |
| 20 | ДФК-1 | 1,33 | - | 3,33 | - |
| | Модифицированный сверхмолекулярный полиэтилен | - | - | - | 15,5 |
| | Общее время смешения, мин | 30 | 27 | 28 | - |

| Таблица 2 | | | | | | |
|-----------|--|--|-----------------------|-------|-------|-------|
| № п/п | Наименование показателей | Прототип | Предлагаемые варианты | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | |
| 1 | Условная прочность при растяжении, МПа | 11,7 | 14,5 | 13,4 | 12,5 | |
| 2 | Относительное удлинение при разрыве, % | 173 | 510 | 300 | 300 | |
| 30 | 3 | Твердость по Шору А, усл. ед. | 78 | 64 | 71 | 70 |
| | 4 | Истираемость, см ³ /кВт·час | 88,5 | 43,2 | 44,3 | 33,4 |
| | 5 | Изменения массы Δm (23°С×24 ч), %, в: - нефрасе | | +24,5 | +24,5 | +24,9 |
| | | - масле И-20А | | +3,9 | +2,3 | +1,5 |
| 35 | | - изоотан-толуол (7:3) | 16,3 | - | - | - |

Из таблицы 2 следует, что все исследованные варианты резиновой смеси на основе изопренового, метилстирольного и бутадиен-нитрильного каучуков с применением новых и более дешевых технологических добавок Диспрактола КС и ДФК-1, а также их комбинация обеспечивают увеличение уровня значений показателей, по сравнению с прототипом, такие как относительное удлинение при разрыве, условная прочность при растяжении и истираемость. Также в табл.2 приведены данные, подтверждающие то, что заявляемая резиновая смесь является маслбензостойкой.

Формула изобретения

Маслбензостойкая резиновая смесь, содержащая бутадиен-нитрильный каучук, серу, сульфенамид Ц, стеарин, технический углерод П324, оксид цинка, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит синтетический каучук изопреновый, синтетический каучук метилстирольный, регенерат РШТ, тиурам Д, каолин, битум нефтяной, нафтам-2, масло И-8А, N-нитрозодифениламин, и технологические добавки - диспрактол КС и смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол - ДФК-1 в следующих соотношениях компонентов в мас.ч.:

| | | |
|----|--|-----------|
| | Синтетический каучук изопреновый СКИ-3 | 20,0-40,0 |
| | Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН | 30,0-50,0 |
| | Синтетический каучук метилстирольный | |
| 5 | СКМС-30 АРКМ-15 | 20,0-40,0 |
| | Регенерат РШТ | 16,0-17,0 |
| | Сера | 1,0-2,0 |
| | Сульфенамид Ц | 1,5-2,5 |
| | Тиурам Д | 1,0-1,5 |
| | Оксид цинка | 3,0-4,0 |
| 10 | Стеарин | 1,5-2,0 |
| | Технический углерод ПЗ24 | 53,0-60,0 |
| | Каолин | 4,0-5,0 |
| | Битум нефтяной | 6,0-8,0 |
| | Нафтам-2 | 1,5-2,5 |
| 15 | Масло И-8А | 4,0-6,0 |
| | N-нитрозодифениламин | 0,4-0,6 |
| | Диспрактол КС | 0-2,5 |
| | Смесь дифенилкарбонатной и диметилкарбонатной смол -ДФК-1 | 0-3,33 |
| 20 | | |
| 25 | | |
| 30 | | |
| 35 | | |
| 40 | | |
| 45 | | |
| 50 | | |