



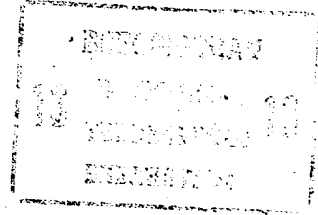
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **938595** A

3(51) С 08 Л 23/16; С 08 К 5/09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3217915/23-05
- (22) 16.12.80
- (46) 23.05.83. Бюл. № 19
- (72) В.Е. Дербизер, А.М. Коротеева,
В.Ф. Каблов и А.М. Огрель
- (71) Волгоградский политехнический институт
- (53) 678.7(088.8)
- (56) 1. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2655310/23-05, кл. С 08 Л 23/16, 1978 (прототип).
- (54)(57) ВУЛКАНИЗУЕМАЯ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ на основе синтетического каучука, включающая серу, сажу и дигидразид двухосновной карбоновой кислоты, отличающаяся

тем, что, с целью повышения прочностных показателей в условиях термоокислительного старения резины из данной смеси, последняя дополнительно содержит карбоновую органическую кислоту общей формулы $(\text{HOOC})_n\text{R}$, где R - алкил, арил, аралкил, n 2-6, при следующем соотношении компонентов, вес.ч.:

Каучук	100
Сера	0,6-1,5
Сажа	40-45
Дигидразид двухосновной карбоновой кислоты	5-25
Карбоновая органическая кислота	5-25

(19) **SU** (11) **938595** A

Изобретение относится к вулканизуемым резиновым смесям на основе синтетических каучуков и может быть использовано в резинотехнической промышленности для изготовления деталей, стойких к действию окислителей и высоких температур.

Известна резиновая смесь на основе синтетических каучуков, включающая вулканизирующий агент - серу, наполнитель - сажу и дигидразид двухосновной органической карбоновой кислоты при следующем соотношении ингредиентов, вес.ч.:

Этиленпропиленовый каучук	55-95
Бутадиеннитрильный каучук	5-45
Дигидразид двухосновной карбоновой кислоты	4-12
Политетрафторэтилен	15-20
Окислы металлов	8-12
Сера	0,3-0,8
Перекись	4-10
Олигоэфир	2-8
Сажа	20-60 [1]

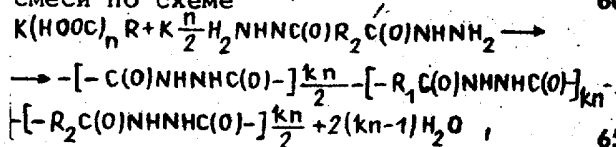
Основными недостатками известной смеси являются низкая теплостойкость резины из нее при работе в условиях действия окислителей и высоких температур, а также достаточно сложный состав.

Целью изобретения является повышение прочностных показателей вулканизаторов в условиях термоокислительного старения резины из данной смеси и также упрощение состава резиновой смеси.

Цель достигается тем, что вулканизуемая резиновая смесь на основе синтетического каучука, включающая серу, сажу и дигидразид двухосновной карбоновой кислоты дополнительно содержит карбоновую органическую кислоту общей формулы $(\text{HOOC})_n\text{R}$, где R - алкил, арил, аралкил, n 2-6, при следующем соотношении компонентов, вес.ч.:

Каучук	100
Сера	0,6-1,5
Сажа	40-45
Дигидразид двухосновной карбоновой кислоты	5-25
Карбоновая органическая кислота	5-25

Положительный эффект данной смеси обусловлен протеканием реакции поликонденсации между органической карбоновой кислотой и дигидразидом органической дикарбоновой кислоты в процессе вулканизации резиновой смеси по схеме



где R₁R₂ - алкил, арил, аралкил; n 2-6.

Протекание данной реакции доказано измерением количества воды, выделяющейся при вулканизации резиновой кислоты, в дальнейшем протекает циклизация гидразидных фрагментов и образование 1,3,4-оксадиазольных систем.

В качестве дигидразидов дикарбоновых кислот используют дигидразиды щавелевой, малоновой, глутаровой, адипиновой, себаценовой, азелаиновой, изофталевой, терефталевой, адамантан-1,3-дикарбоновой, адамантан-1,3-диуксусной, 1,1-диадамантил-3,3-дикарбоновой кислот; в качестве органических поликарбоновых кислот - щавелевую, малоновую, глутаровую, адипиновую, себаценовую, азелаиновую, изофталевою, терефталевою, адамантан-1,3-дикарбоновую, адамантан-1,3-диуксусную, 1,1-диадамантил-3,3-дикарбоновую, триметиллитовую, пиромеллитовую, 1,1-диадамантил-3,3, 5,5-тетракарбоновую; бензолпентакарбоновую, меллитовую кислоты.

Вместо кислот можно использовать их ангидриды или галоидангидриды.

Примеры 1-2. Приготовление резиновой смеси осуществляют на лабораторных вальцах в течение 30 мин, при следующей последовательности загрузки компонентов: синтетический каучук, окислы металлов, сажа, сера, перекись, дигидразид, карбоновая кислота.

Вулканизацию предложенных и известных смесей осуществляют в прессе с электрообогревом плит при следующих режимах: I - при 165°C в течение 60 мин; II - при 165°C в течение 60 мин и при 200°C в течение 60 мин.

Физико-механические показатели определяют в соответствии с методами ГОСТов: 270-75; 262-53; 424-63.

Использованные дигидразиды разбиты на следующие группы: группа 1Д - дигидразиды кислот: малоновой, глутаровой, адипиновой, себаценовой, азелаиновой; группы 2Д - дигидразиды кислот: щавелевой, адамантан-1,3-дикарбоновой, адамантан-1,3-диуксусной, 1,1-диадамантил-3,3-дикарбоновой; группа 3Д - дигидразиды кислот: изофталевой, терефталевой.

Использованные карбоновые кислоты разбиты на следующие группы:

Группа 1К - алифатические кислоты
Группа 2К - производные адамантана
Группа 3К - производные бензола

Система карбоновая кислота - гидразид карбоновой кислоты вводится в смеси на основе полярного ненасы-

щенного каучука СКН-40 (см. табл. 1, смеси 9-12) и насыщенного этиленпропиленового (СКЭП) (см. табл. 2, смеси 5-10). Для сравнения приготовлены резиновые смеси, содержащие либо только карбоновую кислоту (см. табл. 2, смеси 5-7 и табл. 2, смесь 3), либо только гидразид (см. табл. 1, смеси 2-4 и табл. 2, смесь 3).

По аналогичной методике приготовлены резиновые смеси, содержащие полигидразид (продукт реакции поликонденсации карбоновой кислоты и гидразида; см. табл. 1, смесь 8 и табл. 2, смесь 4) и смеси, не содержащие указанных выше соединений (см. табл. 1, смесь 1 и табл. 2, смесь 1).

Как видно из табл. 1 и 2, только при совместном введении в резиновую смесь карбоновой кислоты и ее гидразида можно получить вулканизаты с повышенными прочностными показателями в условиях термоокислительного старения.

Так коэффициенты старения по прочности для предлагаемых резин (см. табл. 1, смеси 9-12 и табл. 2, смеси

5-10) в 1,5-2 раза выше, чем у контрольных.

Предлагаемые резиновые смеси обладают и высокими исходными прочностными показателями. Явление упрочнения предлагаемых резин объясняется тем, что в условиях термоокислительного старения происходит дальнейшее взаимодействие дикарбоновых кислот и их дигидразидов, а в дальнейшем - термоокислительная гетерополиконденсация гидразидных фрагментов. С переходом их в чрезвычайно устойчивую 1,3,4-оксидиазольную систему.

В табл. 3 приведены результаты испытания известной резиновой смеси и предлагаемых резиновых смесей. В результате введения в резиновую смесь поликарбоновой кислоты и ее дигидразида возрастают в 1,5 раза исходные прочностные характеристики и в 3-5 раз - стойкость к термоокислительному старению. С другой стороны, помимо высоких прочностных показателей при тепловом старении, предлагаемая резиновая смесь не содержит дефицитный и дорогостоящий продукт - политетрафторэтилен.

Т а б л и ц а 1

Состав смеси и свойства резин из нее на основе каучука СКН-40.

Состав, вес, ч.:
 СКН-40 100
 Сера 1,5
 Каптакс 0,8
 Стеарин 1,5
 Окись цинка 5
 Технический углерод 45
 ДГ-100 45

Ингредиенты	Контрольные смеси												Предлагаемые смеси
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

Дигидразит:

группы 1Д - 15 - - - - - 15 - - - - - 25
 группы 2Д - - 15 - - - - - - - - - - - - -
 группы 3Д - - - - 15 - - - - - - - - - - - 10 -

Поликарбонные кислоты:

группы 1К - - - - - 15 - - - - - 15 - - - - - 25
 группы 2К - - - - - - 15 - - - - - - - - - - -
 группы 3К - - - - - - - - - 15 - - - - - - - 10 -

Полигидразид группы 1Д + 1К - - - - - 15 - - - - - - - - - - -

Показатели

Режим вулканизации 165°C в течение 60 мин

Сопротивление разрыву, Мпа 18,1 13,1 12,6 13,0 17,2 16,8 15,1 13,2 18,8 16,8 18,0 14,7

Относительное удлинение, %

440 530 540 490 410 418 430 295 445 490 482 510

Ингредиенты	Контрольные смеси												Предлагаемые смеси		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
Степень набухания в толуоле в течение 24 ч, %	114	91,4	91,6	92,3	92,0	94,3	96,0	91,5	100	100	100	100	100	100	91
Тепловое старение при 125°C в течение 72 ч	0,3	0,34	0,33	0,30	0,36	0,30	0,35	0,42	0,59	0,41	0,51	0,62			
Коэффициент старения по прочности, К ₆	Режим вулканизации 165°C в течение 60 мин, 200°C в течение 60 мин														
Сопротивление разрыву, МПа	15,8	15,0	15,2	16,0	15,6	15,5	11,2	17,3	18,4	18,2	18,9				
Относительное удлинение, %	360	420	380	360	350	370	380	245	410	390	396	370			
Степень набухания, %	96	137	123	120	96	98	94,0	87,5	83	92	96	92			
Тепловое старение при 125°C, в течение 72 ч, К ₆	0,5	0,49	0,32	0,28	0,28	0,28	0,62	0,91	1,18	0,35	1,16				

Т а б л и ц а 2

Состав смеси и свойства резин из нее на основе СКЭП.

Состав, вес.ч.:

СКЭП	100
Сера	0,6
Пероксимон	7,5
Углерод-ПМ-75	40
Окись цинка	5

Ингредиенты	Контрольные смеси						Предлагаемые смеси			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дигидразид:										
группы 1Д	-	5,5	-	-	5,5	-	-	20	-	-
группы 2Д	-	-	-	-	-	5,5	-	-	20	-
группы 3Д	-	-	-	-	-	-	5,5	-	-	20
Поликарбоновые кислоты:										
группы 1К	-	-	5,5	-	5,5	-	-	-	20	-
группы 2К	-	-	-	-	-	5,5	-	20	-	20
группы 3К	-	-	-	15	-	-	5,5	-	-	-
Полигидразид группы 1Д + 1К										
	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Соппротивление разрыву, МПа										
	13,8	13,6	12,3	9,6	14,6	14,2	13,9	13,1	14,2	13,9
Относительное удлинение, %										
	320	280	300	302	85	82	86	83	88	84
Степень набухания в толуоле в течение 24 ч, %										
	103	107	102	96	100	99	107	89	91	83
Тепловое старение при 150°C в течение 72 ч, К_g										
	0,75	0,83	0,73	0,7	1,62	1,73	1,3	1,6	1,84	1,80
	0,40	0,62	0,7	0,52	1,1	1,50	1,31	1,42	1,52	1,63
Тепловое старение при 150°C в течение 144 ч, К_g										
	0,2	0,31	0,26	0,34	0,68	1,1	0,96	1,20	0,70	0,96

Т а б л и ц а 3

Сравнение предложенной и известной резиновых смесей
и резин из них

Ингредиенты	Состав, вес.ч.		
	предлагаемая резиновая смесь		Известная смесь [1]
	1	2	
Бутадиеннитрильный каучук (СКН)	100	-	30(5-45)
Этиленпропиленовый каучук (СКЭП)	-	100	70(55-95)
Политетрафторэтилен	-	-	18(15-20)
Окислы металлов	5	-	10(8-12)
Олигоэфир	-	-	6(2-8)
Сера	1,5	0,6	6(0,6 0,3-0,8)
Перекись	-	7,5	6(4-10)
Сажа	45	40	40(20-60)
Дигидразид	15(5-25)	5,5	8(4-12)
Поликарбоновая кислота	15(5-25)	5,5	-
Каптакс	0,8	-	-
Стеарин	1,5	-	-
Показатели свойств			
Сопротивление разрыву, МПа	18,9	14,6	9,4
Относительное удлинение при разрыве, %	370	85	340
Степень набухания в толуоле в течение 24 ч, %	92	100	93
Коэффициент теплового старения:			
K_0 (125°C, 72 ч)	1,16	1,62	0,329
K_0 (150°C, 144 ч)	-	1,10 ⁰	0,310

Составитель В. Островский

Редактор П. Горькова

Техред В. Далекорей

Корректор О. Тигор

Заказ 6445/2

Тираж 494

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4