



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 971106

(61) Дополнительный к патенту -  
(22) Заявлено 13.04.78 (21) 2603400/23-05  
(23) Приоритет - (32) 14.04.77  
(31) 276216; 276217; 276224 (33) Канада  
Опубликовано 30.10.82. Бюллетень № 40  
Дата опубликования описания 30.10.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>  
С 08 J 3/20  
С 08 L 9/00  
С 08 L 15/00  
С 08 K 3/34

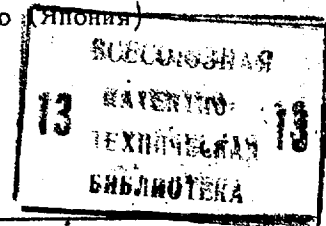
(53) УДК 678.7  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Иностранцы  
Дуглас Камерон Эдвардс (Канада) и Киосаку Саго (Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Полисар лимитед"  
(Канада)



## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ РЕЗИН

1 Изобретение относится к промышленности пластмасс и касается разработки способа получения эластичных резин.

Известен способ получения эластичных резин смешением гидроксилсодержащего каучука с наполнителем и вулканизирующим агентом [1].

Однако известный способ не обеспечивает улучшения физико-механических свойств вулканизаторов.

Цель изобретения - улучшение физико-механических свойств вулканизаторов.

Поставленная цель достигается тем, что при способе получения эластичных резин смешением гидроксилсодержащего каучука с наполнителем и вулканизирующим агентом смешивают сополимер бутадиена с акрилонитрипом или стиролом и гидроксилакрилатом, выбранным из группы: оксиэтил-акрилат, оксиэтилметакрилат, оксипропилметакрилат при содержании 0,25-5 вес.% с 0,5-3 вес.ч. органического амина, выбранного из группы: додециламин, N,N'-диметилдодециламин, ди(додецил)амин, гексаметилендиамин, триок-

2 типамин триизооктипамин, бензипамин, октадециламин, C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NH<sub>2</sub>, (NHR')=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> с 1,5-2,0 вес.ч. соединения, выбранного из группы: стеарат натрия, стеарат калия, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат аммония, силикат аммония, стеариновая кислота, олеиновая кислота, с 1-10 вес.ч. окиси магния с 50-60 вес.ч. двуокиси кремния или силиката кальция в течение 1-3 мин при 100-150°C при сдвиговом усилии с последующей вулканизацией при 160-166°C в течение 15-30 мин.

Пример 1. Эмульсионным способом при 13°C готовят полимер, содержащий 34 вес.% акрилонитрила и 1 вес.% гидроксиэтилметакрилата. Контрольным полимером служит бутадиенакрилонитрильный полимер, содержащий 34 вес.% акрилонитрила.

Полимеры смешивают на вальцах. В экспериментах 1А и 2А полимеры смешивают с 50 вес.ч. двуокиси кремния и 1,5 вес.ч. додециламина, после этого их подвергают вальцеванию при 150°C, в эксперименте 1В полимеры смешивают с

60 вес.ч. силиката кальция, а в эксперименте 2В - с 1,5 вес.ч. вещества Armeen I. Затем вальцуют в течение 3 мин при 150°C, охлаждают и вальцуют при комнатной температуре совместно с переки-

сью дикумила. Наполненную смесь полимера раскатывают и вулканизуют на прессе при 160°C в течение 30 мин.

Свойства вулканизатов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент			
	1 с бутадиенакрилонитрильным полимером (контроль)		2 с бутадиенакрилонитрилгидроксиэтилметакрилатом	
	А	В	А	В
Содержание гидроксиэтилметакрилата, вес.%	0	0	1	1
Содержание перекиси дикумила, вес.%	3,5	4,0	3,0	4,0
Свойства				
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	266	141	318	173
Удлинение, %	520	440	550	370
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
на 100%	27	32	26	33
на 300%	98	81	135	140
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	159	139	51	60
Остаточное удлинение, %	15	10	10	5
Твердость по Шору, А2	80	76	70	70

Пример 2. Полимеры, содержащие бутадиен, акрилонитрил, гидроксиэтилметакрилат, готовят согласно примеру 1. Соотношение (общее количество) бутадиена и гидроксиэтилметакрилата составляет 66 вес.%, а содержание связанного гидроксиэтилметакрилата - 0,25-5 вес.%. 45

На 100 вес.ч. полимера применяют додециламины в количестве 1,5 вес.ч. Согласно примеру 1 готовят смеси и образцы для испытаний. Наполненные полимеры вулканизуют при 160°C в течение 30 мин. Свойства вулканизатов представлены в табл. 2. 50

Т а б л и ц а 2

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент					
	10	11	12	13	14	15
Содержание гидроксиэтилметакрилата в полимере, вес.%	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
Содержание перекиси дикумила, вес.%	1,5	2,0	2,0	2,5	1,5	1,0
Свойства						
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	242	299	320	283	316	235
Удлинение, %	360	410	380	420	410	390
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>						
на 100%	75	35	49	35	30	26
на 300%	196	199	239	181	209	160
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	73	63	51	57	42	29
Остаточное удлинение, %	5	5	5	6	6	5
Твердость по Шору, А2	84	77	75	77	77	76

П р и м е р 3. Полимер из примера 1 в эксперименте 2 с содержанием гидроксидметакрилата в количестве 1 вес.% смешивают с аминами вместо октадециламина из эксперимента 2А в примере 1. Амины вводят в количестве 1,5 вес.ч. на

100 вес.ч. полимера. Применяют перекись дикумила. Вальцуют при 150°C в течение 3 мин. Вулканизуют при 160°C в течение 30 мин.

Свойства вулканизатов представлены в табл. 3.

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	с гексадециламином	с октадециламином	с N,N'-дигидрометилпиперазином	с C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub>	с ди(додецил)амином	с NHR(CH <sub>2</sub> )NH <sub>2</sub>	с гексаметилендиамином	с триоктилпиперазином	с триоктилпиперазином	с бензилпиперазином
Содержание перекиси дикумила, вес. %	4,0	4,0	4,0	4,0	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	4,0
Свойства										
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	260	250	260	261	324	298	285	246	270	283
Удлинение, %	430	400	470	400	510	440	440	360	410	440
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>										
на 100%	30	30	28	30	26	28	33	35	35	35
на 300%	167	163	131	161	155	179	179	180	188	180
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	56	61	79	46	49	51	72	65	67	53
Остаточное удлинение, %	5	5	8	4	7	5	10	3	3	3
Твердость по Шору, А2	79	79	79	75	76	76	77	80	80	77

Пример 4. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают, термообрабатывают и вулканизуют. Определяют свойства вулканизатов. В качестве амина используют додециламин в количестве 1,5 вес.%. Используют перекись дикумила в количестве 3,5 вес.%. Для эксперимента 35 100 вес.ч. полимера смешивают в смесителе с 50 вес.ч. двуокиси кремния, 10 вес.ч. диоктилфталата и

1,5 вес.ч. Агтеер Т. Сначала температура смешения составляет 90°C, и смешение продолжается в течение 8 мин без регулирования температуры, которая достигает 139°C к концу 8 мин. После охлаждения смесь перемешивают на вальцах при комнатной температуре с 4 вес.ч. перекиси дикумила и подвергают вулканизации.

Свойства вулканизатов представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Условия термообработки полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент					
	30	31	32	33	34	35
Температура, °С	30	100	125	150	150	90-139
Время, мин	0	3	3	1	3	3
Свойства						
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	272	291	267	260	275	239
Удлинение, %	620	520	520	510	530	670
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>						
на 100%	24	26	26	26	26	19
на 300%	70	90	110	109	108	70
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	188	96	55	68	45	76
Остаточное удлинение, %	15	10	7	7	9	14
Твердость по Шору, А2	80	75	73	74	74	74

Пример 5. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают с испаренной двуокисью кремния. Остальные условия такие, как в примере 1. Количество перекиси дикумила - 4 вес.%. Свойства вулканизатов представлены

в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Свойства вулканизатов	Эксперимент	
	40 (контрольный без амина)	41
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	320	342
Удлинение, %	330	490

Продолжение табл. 5

Свойства вулканизатов	Эксперимент	
	40 (контрольный без амина)	41
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>		
на 100%	36	30
на 300%	271	141
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	274	110
Остаточное удлинение, %	6	9
Твердость по Шору, А2	87	81

**Пример 6.** Готовят полимер состава согласно примеру 1 (эксперимент 2). Содержание двуокиси кремния составляет 50 вес.ч. на 100 вес.ч. полимера. Для эксперимента 56 полимер содержит 1 вес.% гидроксиэтилметакрилата, а для эксперимента 57 - 1 вес.% 2-гидр-

оксипропилметакрилата. Количество перекиси дикумила составляет 4 вес.% (для эксперимента 57 - 1,5 вес.%). В качестве амина используют Armeel T. Смесь вулканизуют при 160°C в течение 30 мин. Свойства вулканизатов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент							
	50	51	52	53	54	55	56	57
Количество амина, вес.ч.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	1,5	1,5
Свойства								
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	297	344	325	323	321	301	282	231
Удлинение, %	440	380	350	330	370	370	340	430
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>								
на 100%	33	44	34	43	35	30	33	33
на 300%	171	255	270	280	250	230	223	145
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	104	62	52	61	56	52	66	61
Остаточное удлинение, %	6	6	2	4	4	4	4	5
Твердость по Шору, А2	79	74	73	73	71	71	74	76

**Пример 7.** Готовят смесь из полимера, содержащего 34 вес.% акрилонитрила, 61 вес.% бутадиена и 5 вес.% гидроксиэтилметакрилата. Готовят смесь из промышленного акрилонитрипбутадиенового полимера, содержащего 34 вес.% акрилонитрила с вязкостью по Муни 50. Смеси содержат 50 вес.ч. двуокиси крем-

ния и 1,5 вес.ч. додециламина. Смеси подвергают термообработке при 150°C в течение 3 мин согласно примеру 1. В смеси добавляют перекись дикумила и вулканизуют при 160°C в течение 30 мин.

Составы смесей и свойства вулканизатов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент					
	60	61	62	63	64	65
Акрилонитрипбутадиен, вес.ч.	100	95	90	80	60	0
Акрилонитрипбутадиенгидроксиэтилметакрилат, вес.ч.	0	5	10	20	40	100
Гидроксиэтилметакрилат, вес.%	0	0,25	0,5	1	2	5
Перекись дикумила, вес.%	5	4	4	4	3,5	1

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент					
	60	61	62	63	64	65
Свойства						
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	225	235	242	275	255	235
Удлинение, %	400	440	370	390	300	390
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>						
на 100%	35	29	35	35	28	26
на 300%	136	123	171	189	255	160
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	184	172	96	72	46	29
Остаточное удлинение, %	10	10	6	5	3	5
Твердость по Шору, А2	80	78	80	80	76	76

Пример 8. Составы смесей представлены в табл. 8. Контроль - бутадиен-акрилонитрильный полимер, содержащий 34 вес.% акрилонитрипа с вязкостью по Муни 50. В полимер состава согласно примеру 7 добавляют амин в количестве

1,5 вес.%, перерабатывают на вальцах при 150°C в течение 3 мин. Остальные ингредиенты вводят при 35-40°C.

Свойства вулканизатов представлены в табл. 9.

Т а б л и ц а 8

Состав полимера и условия вулканизации	Эксперимент		
	70	71	72
Бутадиенакрилонитрильный полимер, вес.ч.	100	-	-
Полимер состава согласно примеру 7	-	100	100
Двуокись кремния, вес.ч.	60	60	60
Диоктилфталат, вес.ч.	12,5	12,5	12,5
АгтеенТ, вес.ч.	1,5	1,5	1,5
Окись цинка, вес.ч.	5	5	5
Стеариновая кислота, вес.ч.	1,5	1,5	1,5
Бензотиазолдисульфид, вес.ч.	1,5	1,5	1,5

Продолжение табл. 8

Состав полимера и условия вулканизации	Эксперимент		
	70	71	72
Тетраметилтиурамдисульфид, вес.ч.	0,5	0,5	0,5
Сера, вес.ч.	1,75	1,75	1,75
Салициловая кислота, вес.ч.	-	-	1,0
Время подвулканизации при 125°C, мин	-	6,5	20
Вулканизация при 166°C	5	15	15

Т а б л и ц а 9

Свойства вулканизатов	Эксперимент		
	70	71	72
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	250	273	273
Удлинение, %	700	580	560
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>			
на 100%	14	15	17
на 300%	50	89	98
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	118	65	76
Остаточное удлинение, %	26	13	13
Твердость по Шору, А2	78	75	75

Пример 9. Полимер стиробу-  
 диенгидроксиэтилметакрилата с содержа-  
 нием 0,5 вес.% гидроксиэтилметакрилата  
 и 23 вес.% стирола смешивают с 50 вес.%  
 двуокиси кремния и 1,5 вес.% Agtreen T,  
 вальцуют при 150°C в течение 3 мин,

50

при комнатной температуре смешивают с  
 перекисью дикумила и подвергают вулка-  
 низации при 160°C в течение 30 мин.

Свойства вулканизатов представлены  
 в табл. 10, где в экспериментах 80 и  
 81 используют горячее вальцевание.

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент		
	80 с амином	81 без амина	82 без амина
Содержание перекиси дикумила, вес. %	1,0	0,67	0,67
Свойства			
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	245	191	240
Удлинение, %	500	530	540
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>			
на 100%	24	15	28
на 300%	128	80	123
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	64	91	110
Остаточное удлинение, %	5	9	14
Твердость по Шору, А2	75	72	79

Пример 10. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают на вальцах с 50 вес.ч. двуокиси кремния (эксперимент А), а также дополнительно с 2 вес.ч. стеарата натрия (эксперимент В) и 2 вес.ч. сапципата аммония (эк-

перимент С). Смесь перерабатывают при 150°C в течение 3 мин. При 40°C в смесь вводят перекись дикумила. Смесь вулканизируют при 160°C в течение 30 мин. Свойства вулканизатов представлены в табл. 11.

Т а б л и ц а 11

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент		
	А	В	С
Содержание перекиси дикумила, вес. %	4	4	3,5
Свойства			
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	306	260	335
Удлинение, %	450	380	490
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>			
на 100%	35	31	25
на 300%	190	181	171

Продолжение табл. 11

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент		
	A	B	C
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	146	59	48
Остаточное удлинение, %	8	4	7
Твердость по Шору, А2	80	80	75

Пример 11. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают с двуокисью кремния и добавками на вальцах при 150°C в течение 3 мин. Смешивают с

перекисью дикумила и вулканизуют при 160°C в течение 30 мин.

Состав полимера и свойства вулканизатов представлены в табл. 12.

Таблица 12

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент						
	D	E	F	G	H	J	J
Тип добавки	I	II	III	IV	V	VI	VII
Количество добавки, вес.ч.	2	2	2	2	2	2	1,5
Содержание перекиси дикумила, вес.%	4	4	4	4	4	4	6
Свойства							
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	315	286	300	300	266	300	260
Удлинение, %	350	320	370	420	360	480	320
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>							
на 100%	35	38	35	30	35	30	35
на 300%	258	250	228	188	213	159	228
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	54	54	57	61	74	71	58
Остаточное удлинение, %	4	4	5	4	4	7	5
Твердость по Шору, А2	77	77	78	77	78	78	79

Примечание. I - стеарат натрия, II - стеарат калия, III - стеарат кальция, IV - стеарат цинка, V - стеарат аммония, VI - стеариновая кислота, VII - Р-толуолсульфокислота.

Пример 12. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают с 60 вес.ч. двуокиси кремния, 15 вес.ч. диоктилфталата и 2 вес.ч. добавок. Вальцевание проводят при 150°C в течение 3 мин, после охлаждения смеси при 40°C вво-

дят, вес.ч. окись цинка 5; стеариновая кислота 1,5; бензтриазолилдисульфид 1,5; тетраметилтиурамдисульфид 0,5; сера 1,75. Смесь вулканизуют при 166°C в течение 15 мин. Свойства вулканизатов представлены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент				
	К	Л	М	Н	О
Тип добавки	I	II	III	IV	V
Свойства					
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	274	273	282	281	273
Удлинение, %	570	560	560	530	540
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>					
на 100%	15	17	20	20	20
на 300%	105	105	108	125	115
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	65	68	98	83	67
Остаточное удлинение, %	15	16	11	13	12
Твердость по Шору, А2	75	75	74	77	74

Примечание. I - стеарат натрия, II - стеарат калия, III - стеарат цинка, IV - стеариновая кислота, V - олеиновая кислота.

Пример 13. Полимер состава согласно примеру 1 смешивают с 50 вес.ч. двуокиси кремния и с окисью магния при 150°C в течение 3 мин, охлаждают до 40°C и вводят перекись дикумила.

Смесь вулканизуют при 160°C в течение 30 мин.

Свойства вулканизатов представлены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент				
	131	132	133	134	135
Окись магния, вес.ч.	0	1	2	5	10
Перекись дикумила, вес.%	4	4	5	4	3,5
Свойства					
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	311	341	274	294	333

Продолжение табл. 14

Состав полимера и свойства вулканизатов	Эксперимент				
	131	132	133	134	135
Удлинение, %	420	450	320	350	360
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>					
на 100%	40	40	52	45	45
на 300%	208°	206	253	250	279
Модуль Юнга, кгс/см <sup>2</sup>	146	126	125	94	90
Остаточное удлинение, %	7	9	5	5	6
Твердость по Шору, А2	82	80	82	79	78

Как видно из табл. 1-14, свойства вулканизатов на основе предлагаемых смесей значительно превосходят такие же показатели вулканизатов на основе промышленных каучуков и вулканизатов по контрольным примерам.

#### Ф о р м у л а   и з о б р е т е н и я

Способ получения эластичных резин смешением гидроксисодержащего каучука с наполнителем и вулканизирующим агентом, отличающийся тем, что, с целью улучшения физико-химических свойств вулканизатов, смешивают сополимер бутадиена с акрилонитрипом или стиролом и гидроксидакрилатом, выбранным из группы: оксиэтилакрилат, оксиэтилметакрилат, оксиполиметакрилат, при содержании 0,25-5 вес.% с 0,5-3 вес.ч. ор-

ганического амина, выбранного из группы: додециламин, N, N'-диметилпентадециламина, ди(додецил)амин, гексаметилендиамин, триоктиламин, триизооктиламин, бензиламин, октадециламин, C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NH<sub>2</sub>, (NHP)=(CH<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>, с 1,5-2,0 вес.ч. соединения, выбранного из группы: стеарат натрия, стеарат кальция, стеарат цинка, стеарат аммония, стеариновая кислота, олеиновая кислота, с 1-10 вес.ч. окиси магния, с 50-60 вес.ч. двуокиси кремния или силиката кальция в течение 1-3 мин при 100-150°C при сдвиговом усилии с последующей вулканизацией при 160-166°C в течение 15-30 мин.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе  
1. Патент Великобритании № 1383390, кл. С 08 К 3/34, опубл. 1975 (прототип).

Составитель А. Пиняев

Редактор А. Огар Техред С. Мигунова

Корректор Г. Огар

Заказ 8447/80 Тираж 514

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