



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 067 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 L 9/00, C 08 K 13/02, C 08 J 3/22/(C 08 L 9/00, 23:12)(C 08 K 13/02, 3:06, 3:22, 5:09, 5:44)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93028171/04, 21.05.1993

(46) Дата публикации: 27.09.1996

(56) Ссылки: Термоэластопласты. - М, Химия, 1985, с. 14, 110, 126-145, 151. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Межвузовский сборник научных трудов, Казань, 1992, с.101. Отчет о научно-исследовательской работе "Исследования закономерностей и разработка способов получения термоэластопластов методами полимеризации, механохимии и привитой сополимеризации, N госрегистрации 0186.0087117, Казань, 1989, с.21, 23, 27.

(71) Заявитель:

Казанский государственный технологический университет

(72) Изобретатель: Вольфсон С.И.,

Хусаинов А.Д., Лиакумович А.Г., Мукменева Н.А., Кадырова В.Х., Григорьев В.Д., Петров А.Г., Хайретдинов М.Г.

(73) Патентообладатель:

Казанский государственный технологический университет

(54) ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦИС-1,4-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА И ПОЛИОЛЕФИНА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Использование: обувная, резинотехническая, кабельная, автомобильная, электротехническая промышленность. Сущность изобретения: композицию готовят в расплаве. Смешивают, мас. ч.: 75 каучука СКИ-3, 25 полипропилена низкого давления, 3 - 5 оксида цинка, 1 - 2 стеариновой кислоты, 3 - 5 сульфенамида Ц, 0,2 - 0,6 серы, 0,8 - 1,0 антиоксиданта. При этом вначале смешивают каучук и

антиоксидант. В их смесь вводят оксид цинка и стеариновую кислоту, затем сульфенамид Ц и серу. Затем вводят полипропилен низкого давления. Характеристика композиции до и после трехкратной переработки: 10,6 - 17,5 МПа и 10,0 - 17,3 МПа, относит. удлинение - 375 - 580% и 380 - 575%, относит. остаточное удлинение - 72 - 75% и 70 - 96%. Остаточное удлинение после 100% растяжения - 10 мин и снятия нагрузки - 23-28%. 11 пр. 2 с.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 067 103 C1

RU 2 067 103 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 067 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 L 9/00, C 08 K 13/02, C 08 J 3/22// (C 08 L 9/00, 23:12) (C 08 K 13/02, 3:06, 3:22, 5:09, 5:44)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93028171/04, 21.05.1993

(46) Date of publication: 27.09.1996

(71) Applicant:
Kazanskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet

(72) Inventor: Vol'fon S.I.,
Khusainov A.D., Liakumovich A.G., Mukmeneva N.A., Kadyrova V.Kh., Grigor'ev V.D., Petrov A.G., Khajretdinov M.G.

(73) Proprietor:
Kazanskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet

(54) THERMOPLASTIC COMPOSITION BASED ON SYNTHETIC CIS-1,4-ISOPRENE RUBBER AND POLYOLEFIN AND A METHOD OF ITS PREPARING

(57) Abstract:

FIELD: rubber and related branches of industry. SUBSTANCE: composition is prepared in the melt. Method involves mixing, mas. p.: rubber "CKИ-3" 75; low-pressure polypropylene 25; zinc oxide 3-5; stearic acid 1-2; sulfenamide 3-5; sulfur 0.2-0.6, and antioxidant 0.8-1.0. Rubber and antioxidant were mixed firstly followed by addition of zinc oxide, stearic acid,

sulfenamide and sulfur to mixture. Then low-pressure polypropylene is added. Properties of composition before and after threefold processing: 10.6-17.5 MPa and 10.0-17.3 MPa; relative elongation - 375-580% and 380-575%; relative residual elongation - 72-95% and 70-96%; residual elongation after 100% stretching for 10 min and loading release - 23-28%. EFFECT: enhanced quality of composition. 11 ex, 3 cl, 1 tbl

RU 2 067 103 C1

RU 2 067 103 C1

Изобретение относится к получению полимерных термопластичных композиций на основе синтетического цис-1,4-изопренового каучука и полиолефина, которые могут быть использованы в обувной, резинотехнической, кабельной, автомобильной, электрохимической промышленности [1, с. 126]

Как известно [1] термоэластопласты являются одним из перспективных классов промышленных полимеров, основным преимуществом которых по сравнению с каучуками является способность к многократной переработке [1, с. 110]

Известны композиции термоэластопластов на основе диенов и винилароматических углеводородов и способ их получения полимеризацией по механизму "живых цепей", используемый в промышленности [1, с. 6, с. 126-145]

Одним из существенных недостатков композиций на основе этих термопластов является низкая предельная температура работоспособности, которая не превышает 60 °С [1, с. 151] что ограничивает области их практического использования. Кроме того, способ получения указанных термоэластопластов связан с использованием растворителей инициаторов, например литийорганических, крайне чувствительных к различным микропримесям, что требует тщательной очистки мономера и растворителя [1, с. 14] Для выделения политеρμοпласта из растворителя в промышленности используют водную дегазацию, т.е. способ связан с образованием сточных вод и т.д.

Известна термопластичная композиция, получаемая высокотемпературным смешением в расплаве изопренового каучука, полиолефина вулканизирующих агентов, например композиция на основе изопренового каучука СКИ-3 и полипропилена, включающая окись цинка, стеариновую кислоту, каптакс, тиурам Д и серу при следующем соотношении компонентов, мас. ч. [2, с. 101]

СКИ-3 75
полипропилен 25
окись цинка 5
стеариновая кислота 2
каптакс 0,6 1,5
тиурам Д 0 1
серы 1 2

Данную композицию получают путем одновременного смешения всех компонентов в расплаве с последующей экструзией [2, с. 101]

Однако состав этой композиции и способ ее получения не позволяют изготовить термопластическую композицию, выдерживающую без изменения свойств многократную переработку.

После трехкратной переработки прочностные свойства композиции падают на 20-25% Кроме того, композиция неоднородна, имеет шероховатости и задиры.

Ближайшим аналогом к изобретению по композиции и способу являются композиции и способ получения композиции на основе синтетического цис-1,4-изопренового каучука, полиолефина, оксида цинка, стеариновой кислоты, ускорителя вулканизации и серы, причем в качестве полиолефина используют полиэтилен низкого давления, а ускорителя вулканизации 2-меркаптобензтиазол.

Композицию получают в расплаве цис-1,4-изопренового каучука смешением вначале каучука и полиэтилена, затем в их смесь вводят оксид цинка и стеариновую кислоту, затем 2-меркаптобензтиазол и серу [3] Композиция имеет следующим состав. мас. ч. синтетический цис-1,4- изопреновый каучук СКИ-3 75, полиэтилен низкого давления 25, оксид цинка 5, стеариновая кислота 1, каптакс 0,65, сера 1,5.

Известная композиция обладает недостаточно высокими физико-механическими свойствами, особенно после ее многократной переработки. Способ является также трудоемким и энергоемким, что не позволяет его использовать в промышленных масштабах.

Технический результат, на решение которого направлено настоящее изобретение, заключается в сохранении начальных прочностных свойств термопластичной композиции при многократной ее переработке.

Цель, заключающаяся в получении термопластичной композиции по изобретению, достигается тем, что термопластичная композиция на основе синтетического цис-1,4-изопренового каучука и полиолефина, включающая оксид цинка, стеариновую кислоту, ускоритель вулканизации и серу, содержит в качестве полиолефина полипропилен низкого давления, в качестве ускорителя вулканизации N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид и дополнительно - антиоксидант при следующем соотношении компонентов, мас. ч.

синтетический цис-1,4-изопреновый каучук 75
полипропилен низкого давления 25
оксид цинка 3 5
стеариновая кислота 1 2
N-циклогексил-2-бензтиазолил-сульфенамид 3 5
серы 0,2 0,6
антиоксидант 0,8 1,0

Цель, заключающаяся также в способе получения по изобретению достигается тем, что в качестве полиолефина используют полипропилен низкого давления, в качестве ускорителя вулканизации

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид и дополнительно берут антиоксидант, причем вначале смешивают каучук и антиоксидант, в их смесь вводят оксид цинка и стеариновую кислоту, затем

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид и серу, после чего вводят полипропилен низкого давления, при этом ингредиенты композиции взяты в соотношении, указанном в композиции.

Термопластичную композицию на основе изопренового каучука и полипропилена получают смешением компонентов на пластикордере "Брабендер" PL-2000 (ФРГ) при скоростях вращения роторов 60 90 оборотов в минуту и начальной температуре смесительной камеры 130°С. В расплав каучука и антиоксиданта вводят вначале оксид цинка и стеариновую кислоту, смешивают и вводят N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид и серу, смешивают, вводят полипропилен и смешение ведут до

достижения максимального значения крутящего момента, при этом температура повышается до 185 190°C.

Затем композицию выгружают из смесительной камеры, пропускают через вальцы при комнатной температуре и перерабатывают на экструзионной приставке пластикордера "Брабендер".

Для получения термопластичной композиции по изобретению можно использовать синтетический цис-1,4-изопреновый каучук марки СКИ-3 (ГОСТ 14925-79), полипропилен низкого давления марок 21015, 21016, 21020, 21060 (ГОСТ 26996-86) и ингредиенты резиновых смесей, используемые в отечественной резиновой промышленности: окись цинка, стеариновую кислоту, сульфенамид Ц, серу.

В качестве антиоксидантов могут быть использованы как аминные стабилизаторы, например

N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, (4010NA), дифенил-п-фенилендиамин (диафен ФП), так и фенольные, например 4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) (Агидол-5), бис(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензил)сульфид (ТБ-3), 2,2'-метил-бис(4-метил-6-третбутилфенол) (Агидол-3) и другие.

Нижеследующие примеры иллюстрируют сущность изобретения.

Пример 1. Композицию, имеющую следующий состав, мас. ч.

изопреновый каучук СКИ-3 75
полипропилен 25
оксид цинка 3
стеариновая кислота 1
сульфенамид Ц 3
сера 0,2

4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) 0,8

готовят смешением компонентов в расплаве в смесительной камере пластикордера "Барбендер" (поскольку смесительная камера имеет объем 50 г, то композицию готовят исходя из этого объема соответственно вышеуказанному массовому соотношению компонентов). При достижении температуры камеры 130°C вводят в него 34,7 г изопренового каучука и 0,37 г антиоксиданта

4,4'-бис(2,6-дитрет-бутилфенола) и подвергают пластификации в течение 4 минут при скорости вращения роторов 60 оборотов в минуту, затем вводят 1,39 г окиси цинка и 0,46 г стеариновой кислоты, смешивают в течение 30 секунд и вводят в смесь 1,39 г сульфенамида Ц и 0,093 г серы. После смешения всей смеси вводят 11,58 г полипропилена (суммарная масса всех компонентов 50 г) и смешение ведут в течение 7-8 минут при скорости вращения роторов 90 оборотов в минуту до достижения максимального значения крутящего момента, характеризующего завершение процесса вулканизации композиции. При этом температура самопроизвольно повышается до 185 190°C. При этой температуре композицию перемешивают в течение 4 минут. Готовую композицию выгружают из смесительной камеры и пропускают через вальцы при комнатной температуре, получая полотно толщиной 2 мм. Из полотна вырезают пластины длиной 100 мм и шириной 10 мм и подвергают переработке на экструзионной приставке пластикордера "Барбендер"

(диаметр шнека 25 мм, отношение длины червяка к диаметру 20) при температурах: 170 200 220 210°C соответственно по зонам загрузочной, подогрева, пластификации и целевой головки. Полученное полотно толщиной 1,5 мм и шириной 100 мм принимается на прикаточное устройство с механизмом вытяжки.

Для физико-механических испытаний из полотна вырезают лопатки для испытаний по ГОСТ 270-75.

Результаты испытаний композиции до и после трехкратной переработки приведены в таблице.

Пример 2. По примеру 1 готовят композицию следующего состава, мас. ч.
изопреновый каучук СКИ-3 75
полипропилен 25
оксид цинка 4
стеариновая кислота 1,5
сульфенамид Ц 4
сера 0,4

4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) 0,9
Результаты физико-механических испытаний композиции до и после трехкратной переработки приведены в табл.

Пример 3. Аналогично примеру 1, готовят композицию следующего состава, мас. ч.
изопреновый каучук СКИ-3 75
полипропилен 25
оксид цинка 5
стеариновая кислота 2
сульфенамид Ц 5
сера 0,6

4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) 1
Результаты испытаний приведены в табл.

Пример 4. Готовят композицию по примеру 2, но в качестве антиоксиданта берут эфир 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионово

й кислоты и пентаэритрита (ирганокс 1010).
Результаты испытаний композиции представлены в таблице.

Пример 5. Готовят композицию по примеру 3, но в качестве антиоксиданта берут бис(4-гидрокси-3,5-дитретбутилбензил)сульфид.

Результаты испытаний композиций представлены в табл.

Пример 6. Аналогично примеру 1 готовят композицию следующего состава, мас. ч.
изопреновый каучук СКИ-3 75
полипропилен 25
оксид цинка 5
стеариновая кислота 2
сульфенамид Ц 5
сера 0,35

N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (диафен ФП, 4010 NA) 1

Результаты испытаний представлены в табл.

Пример 7. Композицию по примеру 6, но в качестве антиоксиданта взяли 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол), готовят по примеру 1.

Результаты испытаний представлены в табл.

Пример 8. По примеру 1 готовят композицию, состав которой аналогичен примеру 6, но в качестве антиоксиданта взяли 4,4'-бис(2,6-дитрет-бутилфенол).

Результаты испытаний композиции представлены в табл.

Пример 9. По примеру 1 готовят композицию, состав которой аналогичен примеру 6, но в качестве антиоксиданта берут

N,N'-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил) пиперазин.

Результаты испытаний композиций представлены в табл.

Пример 10. По примеру 1 готовят термопластичную композицию, состав которой аналогичен примеру 6, но в качестве антиоксиданта взят 1,3,5-триметил-2,4,6-три-(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензил)бензол.

Результаты испытаний представлены в табл.

Пример 11 (контр.) на способ получения термопластичной композиции с использованием ингредиентов по способу-изобретению (см. пример 1). Композицию, имеющую следующий состав, мас. ч.

синтетический цис-1,4-изопреновый каучук 75

полипропилен низкого давления 25

оксид цинка 3

стеариновая кислота 1

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д 3

сера 0,2

4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) 0,8

готовят смешением компонентов в расплаве в смесительной камере пластикордера "Брабендер". При достижении температуры камеры 130°C вводят в него 34,7 г синтетического цис-1,4-изопренового каучука, 11,58 г полипропилена низкого давления, после смешения в течение 4-5 минут при скорости вращения роторов 60 об/мин вводят 1,39 г оксида цинка и 0,46 г стеариновой кислоты, смешивают в течение одной минуты и вводят в смесь 1,39 г N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамида и 0,093 г серы, смешение ведут до начала повышения крутящего момента на валу пластикордера (4 мин.). Далее смесь выгружают при вращающихся на уменьшенных оборотах (30 об/мин) роторах и трижды пропускают через холодные вальцы. Затем опять смесь загружают в пластикордер при температуре камеры 130°C и смешение ведут в течение 7-8 минут при скорости вращения роторов 90 об/мин до достижения максимального значения крутящего момента, характеризующего завершение процесса вулканизации композиции. При этом температура самопроизвольно повышается до 185 - 190°C. Композицию продолжают смешивать в течение 4 минут. Готовую композицию выгружают из смесительной камеры и пропускают через вальцы при комнатной температуре, получая полотно толщиной 2 мм. Из полотна вырезают пластины длиной 100 мм и шириной 10 мм и подвергают переработке на экструзионной приставке пластикордера "Брабендер" (диаметр шнека 25 мм, отношение длины

червяка к диаметру 20) при температурах 170 200 220 210°C соответственно по зонам загрузки, подогрева, пластикации и целевой головки. Полученное полотно толщиной 1,5 мм и шириной 100 мм принимается на прикаточное устройство с механизмом вытяжки.

Для физико-механических испытаний из полотна вырезают лопатки для испытаний по ГОСТ 270-75.

Результаты испытаний композиции до и после трехкратной переработки приведены в таблице. ТТТ1

Формула изобретения:

1. Термопластичная композиция на основе синтетического цис-1,4-изопренового каучука и полиолефина, включающая оксид цинка, стеариновую кислоту, ускоритель вулканизации и серу, отличающаяся тем, что смесь содержит в качестве полиолефина полипропилен низкого давления, в качестве ускорителя вулканизации N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д и дополнительно антиоксидант при следующем соотношении компонентов, мас.ч.

Синтетический цис-1,4-изопреновый каучук 75

Полипропилен низкого давления 25

Оксид цинка 3 5

Стеариновая кислота 1 2

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д 3 5

Сера 0,2 0,6

Антиоксидант 0,8 1,0

2. Способ получения термопластичной композиции путем смешения в расплаве синтетического цис-1,4-изопренового каучука, полиолефина, оксида цинка, стеариновой кислоты, ускорителя вулканизации и серы, отличающийся тем, что в качестве полиолефина используют полипропилен низкого давления, в качестве ускорителя вулканизации N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д и дополнительно вводят антиоксидант, причем вначале смешивают каучук и антиоксидант, в их смесь вводят оксид цинка и стеариновую кислоту, затем

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д и серу, после чего вводят полипропилен низкого давления, при этом ингредиенты композиции взяты в следующем соотношении, мас.ч.

Синтетический цис-1,4-изопреновый каучук 75

Полипропилен низкого давления 25

Оксид цинка 3 5

Стеариновая кислота 1 2

N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенами д 3 5

Сера 0,2 0,6

Антиоксидант 0,8 1,0

Свойства термопластичных композиций на основе каучука СКИ-3
и полипропилена до и после трехкратной переработки

Примеры	Показатели			
	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное остаточное удлинение, %	Остаточное удлинение после 100% растяжения 10 мин и снятие нагрузки, %
Пример 1	13,8*	440	85	24
	13,6	440	87	24
Пример 2	14,8	445	72	24
	14,6	430	70	25
Пример 3	13,8	420	75	23
	13,9	417	71	24
Пример 4	11,8	375	95	28
	12,0	380	96	29
Пример 5	17,5	580	74	23
	17,3	575	72	23
Пример 6	13,6	440	75	24
	13,2	418	71	24
Пример 7	10,6	380	95	28
	10,0	375	96	30
Пример 8	16,2	540	76	23
	16,0	535	78	24
Пример 9	12,7	430	80	26
	12,9	430	82	26
Пример 10	14,2	450	78	24
	13,9	435	80	25
Пример 11 (контр.)	11,4	320	110	38
	10,0	280	115	42

* Числитель – до переработки, знаменатель – после трехкратной переработки.

RU 2067103 C1

RU 2067103 C1