



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258421

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 9/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) PV 2270-84
(89) 1062221, SU

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 03.01.89

(75)

Autor vynálezu

MOJSEJEV VLADIMIR VASILJEVIČ, KOSOVCEV VLADIMIR VASILJEVIČ,
POPOVA OLGA KONSTANTINOVNA, MARKOVA ZINAIDA NIKOLAJEVNA, VORONĚŽ,
SAPRONOV VASILIJ ALEXANDROVIČ, MASAGUTOVA LJUDMILA VLADIMIROVNA, MOSKVA,
SOTNIKOV IVAN FEDOROVICH, VORONĚŽ, TROJICKIJ ADRIAN PETROVIČ, MOSKVA,
POLULĚSTNYJ VIKTOR NIKOLAJEVIČ, NĚNACHOV VLADIMIR SEMENOVICH,
SOSNOVSKAJA NADEŽDA GAVRILOVNA, PLUTALOVA IRINA LEONIDOVNA, VORONĚŽ,
KUPERMAN FELIX JEPILOVICH, KANTOR FAJNA SOLOMONOVNA, MOSKVA (SU)

(54)

Kompozice na bázi homo - nebo kopolymerů konjugovaných diennů

Řešení se týká výroby syntetických kaučuků, a přesněji kompozice na bázi homo- nebo kopolymerů konjugovaných diennů, která zahrnuje kaučuk a stabilizátor, v jehož funkci je použit bílkovinný hydrolyzát kolagenu s obsahem karboxylových skupin 0,7 až 20 % v množství 0,01 až 3 % z hmoty kaučuku.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 09.09.82

Заявка: № 3489633/23-05

МКИ³: C 08 L 9/00; C 08 L 89/00

Авторы: В.В.Моисеев, В.В.Косовцев, О.К.Попова, З.Н.Маркова, В.А.Сапронов, Л.В.Масагутова, И.Ф.Сотников, А.П.Троицкий, В.Н.Полуместный, В.С.Ненахов, Н.Г.Сосновская, И.Л.Плуталова, Ф.Е.Куперман и Ф.С.Кантор

Заявитель: авторы

Название изобретения: КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОЦЕПНОГО КАУЧУКА

Предполагаемое изобретение относится к производству синтетических каучуков, в частности к стабилизации композиции на их основе.

Известна композиция на основе карбоцепного каучука, включающая стабилизатор, например N-фенил-2-нафтиламин, диоктилбутилфенол, N-(диметилфенил)-2-нафтиламин, 4,4-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) (1).

Однако известные стабилизаторы малоэффективны, очень дороги и токсичны.

Цель изобретения состоит в повышении стабильности каучука и улучшении санитарных условий изготовления композиции (за счет снижения токсичности стабилизатора).

Поставленная цель достигается тем, что композиция на основе карбоцепного каучука, включающая стабилизатор, содержит в качестве стабилизатора белковый гидролизат коллагена с содержанием карбоксильных групп 0,7-20% в количестве 0,01-3% от массы каучука.

Указанный гидролизат коллагена может вводиться совместно и с другими стабилизаторами, например аминными, фенольными, фосфорными и так далее.

Изобретение иллюстрируют примеры.

Пример 1.

Ниже приводят типичный пример получения белкового гидролизата. В колбу с мешалкой помещают 120 г измельченных обрезков белковой колбасной оболочки, полученной из спилковой обрезки, добавляют 200 мл 0,2% водного раствора сер-

ной кислоты. Температуру поднимают до 120°C в течение 0,5 часа и этот момент принимают за нулевой отсчет. В течение гидролиза отбирают пробы раствора белка, анализируют их на содержание карбоксильных групп потенциометрическим титрованием в расчете на сухой остаток раствора.

Через час нагревания система стала гомогенной. В таблице 1 приведены данные получения белкового гидролизата.

Аналогичным способом получают гидролизат с содержанием - COOH групп 0,7 и 20%. Аналогично получают промышленные образцы белкового гидролизата, используя для гидролиза соляную кислоту. Таким же образом получают белковый гидролизат из спилковой обрезки, мездры, хромовой стружки, хромовой обрезки, кожаной пыли, некоторые образцы белкового гидролизата получали гидролизом спилковой обрезки и мездры водой.

Пример 2.

К 180 мл латекса бутадиен - стирольного каучука с сухим остатком 92,4% не содержащего стабилизатор, добавляют в виде 5% водного раствора белковый гидролизат из отходов колбасной оболочки с различным содержанием карбоксильных групп, полученный по примеру 1. В контрольный образец белковый гидролизат не добавляют. После выделения каучука обычным способом с применением серной кислоты крошку каучука сушат при 60°C в сушильном шкафу. Испытание полимерной композиции проводят при тепловом старении при 140°C в течение 30 мин с последующим замером индекса сохранения пластичности (ИСП)

$$\text{ИСП} = \frac{\text{пластичность после сгорания}}{\text{пластичность до старения}} \times 100\%.$$

Пластичность определяется на быстродействующем пластометре Уоллеса. Результаты приведены в таблице 2.

Второй контрольный образец этого же каучука, полученный с традиционным стабилизатором N-фенил-2-нафтиламином (1%), имеет ИСП, равный 63%.

Как видно из таблицы 2, полимерная композиция без белкового гидролизата и без стабилизатора заструктурировалась и не пригодна к употреблению. Полимерная композиция с белковым гидролизатом, причем даже при малой его дозировке, имеет высокую стабильность на уровне традиционного, но токсичного стабилизатора.

Пример 3.

Из латекса бутадиен - стирольного каучука получают образцы с равным количеством традиционного стабилизатора - три-(α -метилбензил)-фенилфосфита, а также в смеси с белковым гидролизатом обрезков колбасной белковой оболочки с содержанием карбоксильных групп 5,1% из расчета 0,15% по отношению к каучуку.

В таблице 3 приведены результаты по тепловому старению полимерных композиций.

Как видно из таблицы 3, опытная полимерная композиция намного превосходит стабильность серийной композиции, причем для достижения высокой стабильности можно уменьшить дозировку традиционного стабилизатора.

Пример 4.

К 100 мл серийного латекса бутадиен - стирольного каучука добавляют традиционные стабилизаторы или их смеси в сочетании с водным раствором белкового гидролизата, при получении которого используют соляную кислоту с содержанием карбоксильных групп 5,1. В таблице 4 приведены данные по индексу сохранения пластичности (ИСП) после старения при 140°C в течение 30 мин.

Как видно из таблицы 4, добавление белкового гидролизата к традиционным стабилизаторам резко повышает стабильность полимерной композиции.

Пример 5.

В промышленных условиях к латексу бутадиен - стирольного каучука непрерывно подают раствор традиционного стабилизатора - октилфеноламинной смолы в масле из расчета 0,15% на полимерную композицию.

В таблице 5 приведены данные по тепловому старению полученной полимерной композиции в сравнении с каучуком, в который белковый гидролизат не подавался.

Пример 6.

К 100 мл раствора полиизопренового каучука в изопентане с сухим остатком 9,2% добавляют традиционный стабилизатор - N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамин в количестве 0,2% на каучук в виде толуольно-метанольного раствора и 2%-ный водный раствор белкового гидролизата, при гидролизе которого использована соляная кислота, содержащего 5,1% карбоксильных групп. Смесь тщательно перемешивают и выделяют полимерную композицию паром обычным способом. Полимерную композицию обрабатывают при 140°C в течение 30 мин и определяют индекс сохранения пластичности (табл.6) в сравнении с контрольным образцом каучука, полученного без белкового гидролизата.

Пример 7.

К 200 мл латекса бутадиен - α -метилстирольного каучука добавляют эмульсию стабилизатора - октилфеноламинной смолы в масле из расчета 0,17% на каучук и равное количество 1%-ного раствора белкового гидролизата, при гидролизе которого использована соляная кислота с содержанием карбоксильных групп 4,7%. Выделенный каучук нагревают при 140°C в течение 30 мин и определяют индекс сохранения пластичности (ИСП). Результаты приведены в таблице 7.

Пример 8.

К 100 мл эмульсионного полибутадиена с сухим остатком 14,2%, содержащего 1% N-фенил-2-нафтиламина, добавляют 2%-ный раствор белкового гидролизата, при гидролизе которого использована соляная кислота, с содержанием карбоксильных групп 5,1% (0,5% на каучук).

Индекс сохранения пластичности после нагрева полимерной композиции при 140°C в течение 30 мин был равен 69%, у контрольной композиции без белкового гидролизата - 40%.

Пример 9.

К 100 мл латекса бутадиен - α -метилстирольного каучука, не содержащего стабилизатор, добавляют 2%-ный раствор белкового гидролизата из мездры или хромовой стружки из расчета 0,7% на каучук. Полученную полимерную композицию нагревают при 140°C в течение 30 мин и замеряют индекс сохранения пластичности с помощью пластометра Уоллеса. Результаты приведены в таблице 8.

Пример 10.

К 100 мл латекса бутадиеннитрильного каучука с сухим остатком 14,2%, содержащего 1% фенольного стабилизатора 4,4'-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенола), добавляют 2%-ный раствор белкового гидролизата из расчета 0,3% белкового гидролизата на полимер. Выделенную полимерную композицию обрабатывают при 140°C в течение 60 мин в сравнении с контрольным образцом, содержащим только фенольный стабилизатор. Композиция с белковым гидролизатом была намного стабильнее: ИСП равно 89%, у контрольной композиции ИСП равно - 71%.

Пример 11.

В 100 мл латекса сополимера бутадиена, стирола и метакриловой кислоты с 25,2% связанного стирола и 1,9% карбоксильных групп, сухим остатком 19,3%

добавляют 2,1%-ный раствор белкового гидролизата, полученного при использовании соляной кислоты, с содержанием карбоксильных групп 4,7%; в контрольный образец стабилизатор не добавляют. При тепловом старении (140°C, 30 мин) полимерная композиция с белковым гидролизатом была намного стабильнее: ИСП равно 65%, контрольный образец заструктурировался - ИСП равнялось 171%.

Пример 12.

К 100 мл серийного латекса бутадиен-стирольного каучука, содержащего 1,1% стабилизатора - N-фенил-2-нафтиламина, добавляют в виде 2%-ного раствора белковый гидролизат с содержанием карбоксильных групп 7,0%, полученный гидролизом спилковой гольевой обрезки гидроокисью кальция из расчета 0,5% на каучук.

Полученную композицию выделяют и сушат обычным способом.

В контрольный образец белковый гидролизат не подают. После теплового старения при 140°C в течение 30 мин контрольный образец имел индекс сохранения пластичности равный 63%, опытный образец - 89%.

Пример 13.

Свойства полимерной композиции на основе каучуков и белкового гидролизата с содержанием карбоксильных групп 5,3%, полученного гидролизом обрезков голя соляной кислотой, исследуют в стандартной резине и в протекторной резине.

Установлено, что резины на основе каучуков, полученных с использованием белковых гидролизатов, то есть протекторная резина характеризуются несколько более высокой температуростойкостью, сопротивлением тепловому старению, меньшей ползучестью, лучшими усталостными свойствами при повышенных температурах по сравнению с контрольной (таблицы 9, 10).

Кроме отмеченных преимуществ, опытные резины обладают также лучшими упруго-гистерезисными свойствами и особенно при повышенных температурах, и более высокой когезионной прочностью.

ФОРМУЛА ИЗОВРЕТЕНИЯ

Композиция на основе карбоцепного каучука, включающая стабилизатор, отличающаяся тем, что, с целью повышения стабильности каучука и улучшения санитарных условий изготовления композиции, последняя содержит в качестве стабилизатора белковый гидролизат коллагена с содержанием карбоксильных групп 0,7-20% в количестве 0,01-3% от массы каучука.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Старение и стабилизация бутадиен - стирольных каучуков, М., ЦНИИТЭ-нефтехим, 1976 г., с.3-22 - прототип.

РЕФЕРАТ

КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОЦЕПНОГО КАУЧУКА

Изобретение относится к производству синтетических каучуков, а точнее к композиции на основе карбоцепного каучука.

Предлагаемая композиция включает карбоцепный каучук и стабилизатор, в качестве которого использован белковый гидролизат коллагена с содержанием карбоксильных групп 0,7-20% в количестве 0,01-3% от массы каучука.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

Таблица 1
Кинетика получения белкового гидролизата

Время гидролиза, час	Сухой остаток гидролизата, %	Содержание карбоксильных групп, %
0	27,7	2,6
0,5	32,6	3,2
2,0	36,7	3,6
7	36,7	5,3
23	36,7	6,7
30	36,7	7,5

Таблица 2
Стабильность композиции на основе каучука, названного в примере 2, и белкового гидролизата

Содержание карбоксильных групп, %	Дозировка белкового гидролизата, %	ИСП, %
0 (контрольный)	0	106
2,6	0,15	61
2,6	0,5	51
3,2	0,1	67
3,2	0,25	63
4,1	0,11	65
5,3	0,11	70
5,3	0,01	53

Таблица 3
Влияние белкового гидролизата на стабильность полимерных композиций

Стабилизатор, %		ИСП, %	Содержание геля, % (150°C; 60 мин)
три-(α -метилбензил)-фенилфосфит	Белковый гидролизат		
1,2	0	4	8,3
0,6	0	34	10,2
1,2	0,15	76	3,7
0,6	0,15	75	3,9
0	0,15	41	6,5

Таблица 4.

Влияние белкового гидролизата на стабильность каучука, названного в примере 4

№ опыта	Стабилизатор	Дозировка, %	ИСП, %
1.	Белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	0,4	64
2.	N-(диметилфенил)-2-нафтиламин	1,2	54
3.	N-(диметилфенил)-2-нафтиламин белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	1,2 0,4	82
4.	Диоктилбутилфенол	1,0	33
5.	Диоктилбутилфенол белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	1,0 0,4	87
6.	N-фенил-2-нафтиламин	1,2	63
7.	N-фенил-2-нафтиламин белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	1,2 0,4	88
8.	Дифениламин, алкилированный стиролом	1,0	29
9.	Дифениламин, алкилированный стиролом белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	1,0 0,4	85
10.	NN'-бис(диметилфенил)-1,4-фенилендиамин	0,3	30
11.	NN'-бис(диметилфенил)-1,4-фенилендиамин белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	0,3 0,42	86

Таблица 5.

Влияние белкового гидролизата на стабильность
каучука, названного в примере 5

№	Стабилизатор	Дозировка, %	ИСП, % (140°С, 30 мин)
1.	Октилфеноламинная смола	0,16	79
2.	Октилфеноламинная смола	0,16	96
	белковый гидролизат, при получении которого используют соляную кислоту	0,15	

Таблица 6.

Стабильность полиизопренового каучука

№№	Стабилизатор	Дозировка, %	ИСП, %
1.	N,N'- дифенил - 1,4 - фенилендиамин	0,2	50
2.	N,N'- дифенил - 1,4 - фенилендиамин	0,2	93
	белковый гидролизат, при гидролизе которого использована соляная кислота	3,0	

Таблица 7.

Влияние белкового гидролизата на стабильность
бутадиен - 2 - метилстирольного каучука

№№	Дозировка стабилизатора, %		ИСП, %
	Октилфеноламинная смола	Белковый гидролизат, при гидролизе которого использована соляная кислота	
1.	0,17	-	60
2.	0,17	0,01	68

Продолжение табл.7.

№	Дозировка стабилизатора, %		ИСП, %
	Октилфеноламинная смола	Белковый гидролизат, при гидролизе которого использована соляная кислота	
3.	0,17	0,10	70
4.	0,17	0,20	84
5.	0,17	0,31	89

Таблица 8.

Влияние белковых гидролизатов на стабильность бутадиен - стирольного каучука

№	Источник коллагена для белкового гидролизата	Содержание карбоксильных групп, %	ИСП, %
1.	Контрольный, отсутствие коллагена	отсутствие карбоксильных групп	106
2.	Мездра, гидролизованная серной кислотой без обезжиривания	16,1	67
		17,9	61
		20,0	59
3.	Хромовая стружка	0,7	63
		1,1	65
		2,0	70
		6,4	53
4.	Мездра, гидролизованная водой	2,4	63

Таблица 9.

Свойства стандартных резин, полученных на основе каучуков, изготовленных с применением белкового гидролизата

№ пп	Показатели	Опытные каучуки	Контрольные каучуки
1	2	3	4
1.	Условное напряжение при 300% растяжения, МПа	4,3	4,6
2.	Условная прочность при растяжении, МПа	23,6	22,8
3.	Относительное удлинение при разрыве, %	742	695

Продолжение табл.9

1	2	3	4
4.	Сопротивление раздиру, кН/м	41	45
5.	Твердость по Шору, усл. ед.	52	54
6.	Эластичность по отскоку, %, при 20°C	27	32
7.	К/Е	0,49	0,48
8.	Ползучесть, % (120°C, 100 г/мм ²)	33	41
9.	Коэффициент теплового старения (100°Cx72ч)	0,29	0,22
10.	Когезионная прочность, кгс/см	1,2	0,40

Таблица 10.

Свойства протекторных резин

№ пп	Показатели	Опытные каучуки	Контрольные каучуки
1	2	3	4
1.	Условное напряжение при 300% растяжения, МПа	5,5	4,9
2.	Условная прочность при растяжении, МПа	18,3	18,5
3.	Относительное удлинение при разрыве, %	635	709
4.	Сопротивление раздиру, кН/м	63	62
5.	Твердость, усл. ед.	58	57
6.	Эластичность по отскоку, % при 20°C	35	32
	при 100°C	45	42
7.	К/Е: при 20°C	0,51	0,53
	при 100°C	0,36	0,39
8.	Температуростойкость (100°C)	0,38	0,30
9.	Коэффициент теплового старения: 72чx100°C	0,54	0,51
	120чx100°C	0,41	0,39

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
10.	Истираемость м ³ /ТДж	53	46
11.	Ползучесть, % (120°C, 100 г/мм ²)	74	92
12.	Усталостная выносли- вость (100°C, 20%), кц	17698	10015
13.	Сопротивление много- кратному растяжению, кц:		
	20°C, 150%	2,10	2,85
	70°C, 100%	46,5	27,3
14.	Когезионная прочность, кгс/см	1,0	0,30

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kompozice na bázi homo- nebo kopolymerů konjugovaných dienů, zahrnující stabilizátor, vyznačující se tím, že za účelem zvýšení stability kaučuku a zlepšení hygienických podmínek přípravy kompozice, tato kompozice obsahuje jako stabilizátor bílkovinný hydrolyzát kolagenu s obsahem karboxylových skupin 0,7 až 20 % v množství 0,01 až 3 % z hmoty kaučuku.