

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201992535** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2020.10.30

(51) Int. Cl. *C08L 23/06* (2006.01)  
*C08J 5/00* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2019.11.22

---

(54) **ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА  
ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОКСИДА ЦИНКА, 2-  
МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА И СЕРЫ**

---

(31) 2019109136

(32) 2019.03.29

(33) RU

(71) Заявитель:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "СЕВЕРО-  
ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.К.  
АММОСОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Васильев Андрей Петрович, Данилова  
Сахаяна Николаевна, Дьяконов  
Афанасий Алексеевич, Герасимова  
Юлия Сергеевна, Охлопкова  
Айталиа Алексеевна, Слепцова  
Сардана Афанасьевна (RU)**

(74) Представитель:

**Винокуров А.А. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к области полимерного материаловедения и может быть использовано в качестве конструкционного композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для изготовления изделий конструкционного назначения, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред (нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей и др.), а также в качестве футеровочного материала, применяемого для облицовки горно-обогатительного и горнодобывающего оборудования. Композиция состоит из полимерной матрицы СВМПЭ и модифицирующих наполнителей - оксида цинка, 2-меркаптобензотиазола, серы при следующем соотношении компонентов, мас. %: СВМПЭ - 91-98,5; 2-меркаптобензотиазол - 0,5-2,0; оксид цинка - 0,5-2,0; сера - 0,5-5,0. Использование настоящего изобретения, реализуемого на стандартном оборудовании, позволит расширить ассортимент полимерных композиционных материалов конструкционного назначения на основе СВМПЭ.

---

**A1**

**201992535**

**201992535**

**A1**

Полимерная композиция конструкционного назначения на основе  
сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида цинка, 2-  
меркаптобензотиазола и серы

Изобретение относится к области полимерного материаловедения и может быть использовано в качестве конструкционного композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для изготовления изделий конструкционного назначения, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред (нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей и др.), а также, в качестве футеровочного материала, применяемого для облицовки горно-обогатительного и горнодобывающего оборудования.

К большинству современных функциональных и конструкционных материалов на основе полимерных матриц, кроме стандартных физико-механических, износостойких, теплофизических характеристик, предъявляют комплекс требований и по стойкости к действию агрессивных сред, в частности, масел.

Известен полимерный композит конструкционного назначения на основе СВМПЭ с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль (см. RU №2674019, кл. C08J 5/16, C08L 23/06, C08L 51/06, C08K 3/04, C08K 7/06, опубл. 04.12.2018), содержащий сополимер этилена высокой плотности с привитым винилтриметоксисиланом (HDPE-g-VTMS) или сополимер этилена высокой плотности с привитым малеиновым ангидридом (HDPE-g-SMA) в виде молотого гранулята с размером частиц 160-250 мкм и армирующие углеродные волокна, имеющие диаметр 7,5-15,0 мкм и длину 75-200 мкм. Материал предназначен для получения антифрикционных изделий в узлах трения в машиностроении и медицине с применением аддитивных технологий.

При этом, полученный композит характеризуется относительно низкими прочностью при растяжении и модулю упругости, а материал отличается высокой стоимостью.

Известен полимерный композит (см. RU №2625454, кл. C08L 23/06, C08K 3/04, C08K 7/04, C08J 5/16, B82Y 30/00, опубл. 14.07.2017), состоящий из СВМПЭ с молекулярной массой  $5 \cdot 10^6$  г/моль и наполнителя, в качестве которого используют многостенные углеродные нанотрубки длиной не менее 2 мкм, представленные разными диаметрами (4-15 нм). Полученный материал отличается равномерным распределением наполнителя в объеме полимерной матрицы и ориентированной структурой полимерной матрицы и предназначен для изготовления триботехнических изделий, таких как подшипники скольжения, втулки, применяемые в слабо- и средненагруженных узлах трения, в том числе в эндопротезах коленных и тазобедренных суставов в качестве полимерного вкладыша.

Однако, известные материалы характерны невысокой устойчивостью к ударным нагрузкам, а также, относительно низкими прочностью, модулю упругости и отличаются высокой стоимостью.

В композиции по патенту RU №2476461 (кл. C08L 23/06, C08K 3/22, B82B 1/00, опубл. 27.02.2013) в механоактивированный СВМПЭ добавляют модификатор оксид алюминия, представленный в виде модификации корунд двух фракций - размером 0,1 мм и размером 0,3 мм в соотношении 1:2 и в общем количестве 18% от массы СВМПЭ. Аналог выбран в качестве прототипа.

К недостаткам материала следует отнести высокую стоимость наполнителя ( $Al_2O_3$ ) и сложный технологический процесс изготовления.

Задача, на решение которой направлено заявленное решение, заключается в разработке конструкционного композиционного материала для изготовления деталей, использующихся в условиях влияния химически агрессивных сред (нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей и др.) и защиты от ударных, истирающих и налипающих воздействий.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в расширении ассортимента полимерных композиционных материалов конструкционного назначения на основе СВМПЭ за счет повышения прочности и надежности деталей, уменьшении интенсивности массового изнашивания материала.

Для решения поставленной задачи полимерная композиция конструкционного назначения на основе СВМПЭ, содержащая модификатор, отличается тем, что в качестве модификаторов содержит оксид цинка, 2-меркаптобензотиазол и серу, при следующем соотношении компонентов, в мас. %: СВМПЭ - 91,0-98,5; оксид цинка - 0,5-2,0; 2-меркаптобензотиазол - 0,5-2,0; сера - 0,5-5,0.

Сопоставительный анализ признаков заявленного решения с известными признаками свидетельствует о соответствии заявленного решения критерию «новизна».

Совокупность признаков изобретения обеспечивает решение заявленной технической задачи, а именно, увеличение прочности исходного материала новой полимерной композиции в 1,5 раза, повышение надежности деталей машин, в частности, футеровок для облицовки горно-обогажительного и горнодобывающего оборудования, изделий конструкционного назначения, работающих в среде нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей.

Из уровня техники также известны исследования взаимодействия каучука с меркаптобензотиазолом (ускоритель вулканизации) и серой (вулканизирующий агент) и оксидом цинка, способствующего интенсификации взаимодействия серы с макромолекулами каучука (см. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – Истек, 2009. – 472 с.), влияния 2-меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида на взаимодействие серы с полиэтиленом (см. Догадкин Б.А. Взаимодействие полиэтилена с серой в присутствии меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида / Б.А. Догадкин,

А.А. Донцов // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – №. 1. – С. 1107-1117). При этом было установлено, что 2-меркаптобензотиазол вступает в реакцию с серой с образованием большого количества серосодержащих радикалов, а добавление оксида цинка совместно с серой и 2-меркаптобензотиазола приводит к увеличению степени сшивания и общей скорости реакций между макромолекулами каучука с серой.

Заявляемая композиция состоит из полимерной матрицы на основе СВМПЭ и наполнителей - оксида цинка, 2-меркаптобензотиазола (2-МБТ) и серы, добавляемых в качестве модификаторов.

Сущность изобретения состоит в следующем: в СВМПЭ вводятся оксид цинка, 2-МБТ, сера в количестве от 0,5 до 5 мас.%. При этом наблюдается повышение прочности материала в 1,5 раза в зависимости от концентрации наполнителей. Введение модификаторов в СВМПЭ позволяет увеличить прочность материала.

Разработанный композиционный материал применим для изготовления конструкционных изделий, работающих в среде нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей; в качестве футеровочного материала, применяемых для облицовки горно-обогачительного и горнодобывающего оборудования.

Для изготовления композитов используют СВМПЭ, например, марки Ticona GUR-4022 (Celanese, Китай), с молекулярной массой  $5,3 \times 10^6$  г/моль, со средним размером частиц 145 мкм и плотностью 0,93 г/см<sup>3</sup>. В качестве модификатора СВМПЭ используют серу (ТУ 6-09-4012-75), оксид цинка (ТУ 6-09-4012-75) и 2-МБТ (ТУ 6-09-4012-75), который применяется в качестве кислотного ускорителя вулканизации, придающий резинам стойкость к старению.

В рамках исследования использовались следующие соотношения компонентов (см. таблицу 1): оксид цинка - 0,5; 1; 2; 5 мас.%, 2-МБТ – 0,5; 1; 2; 5 мас.%, сера - 0,5; 1; 2; 5 мас.%, СВМПЭ – 85; 88; 91; 94; 97; 98,5 мас.%

Изготовление композитов из СВМПЭ проводят методом горячего прессования по стандартной технологии, а именно, прессованием при температуре 175°C, давлении 10 МПа и выдержке 20 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Порошки СВМПЭ и 2-МБТ смешивают в лопастном смесителе в сухом виде со скоростью вращения перемешивающих устройств 1200 об/мин.

Использование оксида цинка, серы, 2-МБТ позволяет без усложнения технологических операций получать полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ с повышенными прочностными свойствами.

Физико-механические свойства композитов исследовали на разрывной машине AGS-J (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 11262-80 при скорости движения подвижных захватов 50 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550-2014, триботехнические характеристики - на трибомашине UMT-3 (CETR, США).

Коэффициент трения определяли согласно ГОСТ 11629-2017. Схема трения «палец – диск». Образцы с диаметром 10,00±0,02 мм. Контртело – стальной диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость  $R_a = 0,06–0,08$  мкм. Удельная нагрузка – 1,9 МПа, линейная скорость скольжения – 0,5 м/с. Время испытания 3 ч.

В таблице 2 приведены полученные значения физико-механических и триботехнических характеристик заявляемой композиции.

Полученные результаты исследования показывают, что наилучшими прочностными свойствами при растяжении обладает композиция СВМПЭ с содержанием серы в количестве 1 мас.%, оксида цинка - 1 мас.% и 2-МБТ – 1 мас.%; у заявляемой композиции прочность при растяжении на 25% больше, чем у ближайшего аналога, а по сравнению с исходным СВМПЭ прочность при растяжении увеличилось на 53%.

Таблица 1

## Соотношение компонентов полимерного материала

Образец	Ингредиенты, мас.%			
	СВМПЭ	ZnO	2-МБТ	Сера
состав 1	98,5	0,5	0,5	0,5
состав 2	97,0	1	1	1
состав 3	94,0	2	2	2
состав 4	91,0	2	2	5
состав 5	88,0	2	5	5
состав 6	85,0	5	5	5

Таблица 2

## Свойства полимерных композитов

Образцы	$\delta$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E_p$ , МПа	$H$ , Н/мм <sup>2</sup>	$f$	$J$ , мг/ч	Сжатие		
							$\delta_{сд2,5}$ , МПа	$\delta_{сд10}$ , МПа	$\delta_{сд25}$ , МПа
Исходный СВМПЭ	32	339	555	41,64	0,38	0,12	4,0	17,0	30,1
Состав 1	46	382	721	42,34	0,38	0,12	6,6	24,4	34,1
Состав 2	49	403	714	45,67	0,38	0,14	7,1	21,8	34,2
Состав 3	35	357	579	43,57	0,39	0,38	7,7	22,3	34,0
Состав 4	36	361	650	41,64	0,39	0,46	8,6	22,4	34,7
Состав 5	34	345	606	44,24	0,4	0,47	9,1	22,8	35,2
Состав 6	24	217	650	47,19	0,44	0,33	4,0	25,1	35,7
Прототип	39	430	-	-	-	-	-	-	-

$\delta$  - предел прочности при растяжении, МПа;  $\varepsilon$  - относительное удлинение при разрыве, %;  $E_p$ - модуль упругости при растяжении, МПа;  $H$ - твердость при сжатии, Н/мм<sup>2</sup>;  $f$ - Коэффициент трения;  $J$  - Скорость массового изнашивания, мг/ч;  $\delta_{сд2,5}$  - деформация при 2,5%, МПа;  $\delta_{сд10}$  - деформация при 10%, МПа;  $\delta_{сд25}$  - деформация при 25%, МПа.

### Формула изобретения

Полимерная композиция конструкционного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), содержащая модификатор, отличающаяся тем, что в качестве модификаторов содержит оксид цинка, 2-меркаптобензотиазол и серу, при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

СВМПЭ	91,0-98,5
оксид цинка	0,5-2,0
2-меркаптобензотиазол	0,5-2,0
сера	0,5-5,0

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**201992535**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

*C08L 23/06 (2006.01)*

*C08J 5/00 (2006/01)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C08J 5/00, C08J 5/10, C08J 5/16, C08L 23/00, C08L 23/02, C08L 23/14, C08K 3/06, C08K3/20, C08K 3/22, C08K 5/47, C08K 13/02

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
EAPATIS, PATENTSCOPE, ESPACENET, USPTO, REAXYS, Google Patents

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2437903 C2 (ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН и др.) 2011.12.27, описание, формула.	1
A	RU 2425850 C2 (ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН и др.) 2011.08.10, описание, формула.	1
A	RU 2645503 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК») 2018.02.21, описание, формула.	1
A	CN 104804254 A (ZHANG ZHENWEI et al) 2015.07.29, описание, формула.	1
A	US 2015175787 A1 (ZIA QAMER et al) 2015.06.25, описание, формула.	1

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **13/05/2020**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины

А.В. Чебан