

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044282**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.11

(21) Номер заявки
202292892

(22) Дата подачи заявки
2022.11.09

(51) Int. Cl. **C08L 19/00** (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/014 (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)

(54) **ИЗНОСОСТОЙКАЯ И МОРОЗОСТОЙКАЯ РЕЗИНА НА ОСНОВЕ
ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА**

(31) **2021137079**(32) **2021.12.15**(33) **RU**(43) **2023.06.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

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

(72) Изобретатель:
**Тимофеева Екатерина Николаевна,
Петрова Наталия Николаевна, Мухин
Василий Васильевич, Дьяконов
Афанасий Алексеевич (RU)**

(74) Представитель:
Винокуров А.А. (RU)

(56) **RU-C1-2685089**

БУКОВСКИЙ П.О. и др. Исследование влияния активированных углеродных нанотрубок на трибологические свойства морозостойкой резины. ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. МЕХАНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, 2019, № 6, с. 148-154 <doi: 10.1134/S0572329919060059>, весь документ

МУРАВЬЕВА Т.И. и др. Изменение поверхности эластомеров на основе эпихлоргидринового каучука, модифицированного функционализированными углеродными нанотрубками. ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 11, с. 45-52 <doi: 10.31857/S1028096020100143>, весь документ

**RU-C1-2630562
RU-C1-2591157
US-B1-8822579
CN-A-103694577**

(57) Изобретение относится к области эластомерных нанокомпозитов, применяемых в резиновой промышленности, и может найти применение при изготовлении резиновых износостойких изделий уплотнительного и конструкционного назначения, эксплуатируемых в условиях интенсивного изнашивания, низких температур и агрессивных сред. Технической результат заключается в получении морозостойкого эластомерного материала на основе эпихлоргидринового каучука, содержащего углеродные нанотрубки, с высокими значениями физико-механических и износостойких свойств. Резиновая смесь на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T-6000, включающая серу, каптакс, тиурамдисульфид, оксид цинка, оксид магния, стеариновую кислоту, технический углерод П-803, противостаритель 4010NA, дополнительно содержит многостенные углеродные нанотрубки, обработанные в ультразвуковой ванне, при следующем соотношении исходных компонентов, мас.ч.: каучук Hydrin T-6000 - 100,0; сера - 1,0; технический углерод П-803 - 50,0; оксид цинка - 3,0; оксид магния - 3,0; стеариновая кислота - 1,0; каптакс - 0,5; тиурамдисульфид - 1,0; противостаритель 4010NA - 1,0; многостенные углеродные нанотрубки - 0,5-10,0.

B1**044282****044282****B1**

Изобретение относится к области эластомерных нанокомпозитов, применяемых в резиновой промышленности, и может найти применение при изготовлении резиновых износостойких изделий уплотнительного и конструкционного назначения, эксплуатируемых в условиях интенсивного изнашивания, низких температур и агрессивных сред.

В работах показано (см. Мухин В.В. Исследование работоспособности резин на основе эпихлоргидринового каучука в углеводородной среде в условиях холодного климата / В.В. Мухин, Н.Н. Петрова, О.Е. Маскалюнайте // Каучук и резина. - 2018. № 5 (77). - С. 314-318; Петрова Н.Н. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков / Н.Н. Петрова, А.Ф. Попова, Е.С. Федотова // Каучук и резина. - 2002. - № 3. - С. 6-10), что при создании морозостойких резин ключевую роль играет правильно подобранная эластомерная матрица изделия. Установлено, что пластификаторы, обеспечивающие морозостойкость резин, быстро вымываются из матрицы каучука при контакте с агрессивными средами или выпотевают в процессе хранения резинотехнических изделий на складах. Поэтому долгосрочная морозостойкость эластомера во многом обеспечивается исходными свойствами матрицы самого каучука. Дополнительно, для придания необходимых свойств в стандартную резиновую смесь добавляют различные компоненты и наполнители.

Одним из перспективных морозостойких эластомерных материалов является эпихлоргидриновый каучук (ЭПХГ). Известно, что эпихлоргидриновый каучук марки Hydrin T-6000 обладает такими свойствами, как бензо-, термостойкость, низкая газопроницаемость, в сочетании с широким диапазоном температурной эксплуатации: от -60 до 135°C (см. <http://www.zeon.eu/eco-hydrin.html>).

Рецептура резиновой смеси на основе двух каучуков (см. RU № 2615378, кл. C08L 15/02, B29C 33/40, B29L 31/38, опубл. 04.04.2017) - эпихлоргидринового каучука в количестве 70,0-80,0 мас.ч. и пропиленоксидного каучука в количестве 20,0-30,0 мас.ч. содержит такие компоненты, как (в мас.ч.): сера - 2,0-3,0, каптакс - 0,5-1,5, тиурам Д - 2,0-3,0, оксид цинка - 3,0-5,0, оксид магния - 2,0-3,0, стеариновая кислота - 1,0-1,5, технический углерод N 220 - 30,0-35,0, дибутилфталат - 3,0-5,0, масло промышленное И-12А - 25,0-35,0, сорбитан моностеарат - 1,0-2,0, транс-полиноборборнен - 20,0-25,0.

Недостатками известной резиновой смеси являются низкие показатели условной прочности при разрыве, использование труднодоступного полимерного наполнителя - транс-полиноборборнена.

Наиболее близкой по технической сущности (прототипом) является резиновая смесь на основе эпихлоргидринового каучука для нужд автомобильной, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности (см. RU № 2685089, кл. C08L 19/00, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09, C08K 5/10, C08K 5/18, C08K 5/31, C08K 5/39, C08K 5/40, C08K 5/47, опубл. 16.04.2019), которая содержит (в мас.ч.): эпихлоргидриновый каучук марки Hydrin T-6000 - 100,00, сера - 1,5, технический углерод N-774 - 65,0-80,0, оксид цинка - 3,0, оксид магния - 1,0, стеариновая кислота - 1,5, дибутилсебацитат - 10,0, 6PPD - 1,0-1,5, 4010 - 1,0-1,5, дибутилдитиокарбамат цинка - 0,0-1,0, дифенилгуанидин - 0,5-1,0 при необходимости, каптакс - 1,5, тиурам - 1,5.

Недостатками известного решения являются низкие показатели морозостойкости резин и использование в качестве активного наполнителя дорогостоящего технического углерода N-774.

Кроме того, известно, что введение в рецептуру резиновых смесей углеродных нанотрубок (УНТ) улучшает эксплуатационные свойства резин, в частности введение одностенных углеродных нанотрубок в серные вулканизаты различных каучуков повышает основные физико-механические свойства материалов. Так, в работе (см. Дорожкин В.П., Мухтаров А.Р., Мохнаткин А.М., Мурадян В.Е., Мохнаткина Е.Г. // Основные итоги изучения влияния одностенных углеродных нанотрубок компании OCSiAl на свойства резин на основе разных каучуков и наполнителей / Каучук и резина, № 5, 2017) показано влияние одностенных углеродных нанотрубок (OCSiAl) на свойства резин на основе натурального, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков.

Недостатками разработанных резин являются низкие показатели морозостойкости вулканизатов на основе данных каучуков и незначительные изменения основных физико-механических свойств при введении одностенных углеродных нанотрубок.

Основной причиной незначительного влияния УНТ на большинство свойств при введении в эластомерную матрицу является образование агломератов на стадии хранения нанонаполнителей или на стадии введения в резиновую смесь. Наличие крупных агломератов УНТ в составе эластомерного композита из-за слабого взаимодействия со звеньями макромолекул каучука приводит к образованию областей, которые становятся концентраторами напряжений, где происходит разрушение материала при воздействии внешних сил. Для придания исходных свойств нанонаполнителям разрабатываются специальные способы их обработки или активации.

Известен способ изготовления композита полимер/УНТ на подложке (см. RU №2400462, кл. C07C 1/00, B28B 1/00, опубл. 27.09.2010), включающий следующие стадии:

- (1) растворение полимера в первом растворителе при температуре 90°C;
- (2) обработка ультразвуком УНТ, находящихся во втором растворителе;
- (3) смешивание растворенного на шаге (1) полимера с раствором УНТ, растворенных на шаге (2);

- (4) обработка ультразвуком полученного раствора в течение времени, достаточного для распределения УНТ по всей матрице полимера;
- (5) нанесение нанокompозита центрифугированием;
- (6) термообработка нанокompозита термическим методом при температуре не выше температуры деструкции полимерной матрицы.

Также известны различные варианты ультразвуковой обработки УНТ для введения в силоксановый каучук (см. RU № 2607411, кл. C09J 11/04, 10.01.2017). В данном изобретении равномерное распределение УНТ в композиционном материале достигается за счет предварительной ультразвуковой обработки УНТ в средах различных растворителей при комнатной температуре в течение 15 мин. Следующий шаг - введение дисперсии УНТ в силоксановую матрицу, и далее следует стадия удаления растворителя из полученного материала при 70°C в течение 4-24 ч.

Недостатками описанных методов ультразвуковой обработки являются многоступенчатый подход, необходимый для ультразвуковой обработки УНТ, и долгий период высушивания после ультразвуковой обработки. При этом смачивание УНТ в растворителе с последующим высушиванием может привести к возможной агломерации частиц вследствие действия капиллярных сил, тем самым снижая эффективность их использования.

Задачей данного изобретения является разработка технологии "сухой" ультразвуковой обработки УНТ для снижения степени агломерации и введения обработанных УНТ в резиновую смесь на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000 для получения прочных, морозостойких и износостойких эластомерных материалов.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в получении резины на основе эпихлоргидринового каучука, обладающей повышенной морозостойкостью и износостойкостью. Кроме того, технология характеризуется снижением количества предварительных этапов для ультразвуковой обработки УНТ, возможностью введения нанонаполнителей в резиновую смесь на стадии смешения компонентов резиновой смеси на стандартном резиносмесителе, улучшением эксплуатационных свойств вулканизатов, а именно условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, повышение износостойкости при сохранении морозостойкости эластомера.

Поставленная задача достигается за счет того, что резиновая смесь для изготовления изделий на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T-6000 включает серу, каптакс, тиурамдисульфид, оксид цинка, оксид магния, стеариновую кислоту, технический углерод, противостаритель 4010NA, при этом в качестве технического углерода содержит технический углерод П-803 и дополнительно содержит многостенные углеродные нанотрубки, обработанные в ультразвуковой ванне, при следующем соотношении исходных компонентов, мас.ч.: каучук Hydrin T-6000 - 100,0; сера - 1,0; технический углерод П-803 - 50,0; оксид цинка - 3,0; оксид магния - 3,0; стеариновая кислота - 1,0; каптакс - 0,5; тиурамдисульфид - 1,0; противостаритель 4010NA - 1,0; многостенные углеродные нанотрубки - 0,5-10,0.

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 создание нового морозостойкого эластомерного материала на основе эпихлоргидринового каучука, содержащего УНТ, с высокими значениями физико-механических и износостойких свойств.

Заявленное техническое решение реализуется следующим образом.

Для обработки наномодификатора УНТ помещают в тонкий гибкий полимерный резервуар толщиной не более 1 мм, который способен пропускать ультразвуковую волну с минимальной частотой 22 кГц. После чего резервуар с УНТ погружают в водную среду, куда помещают ультразвуковой генератор (например, И-10), при этом вода является средой распространения ультразвуковой волны, а полимерный резервуар защищает УНТ от смачивания. После ультразвуковой обработки в течение 1-5 мин нанонаполнители достают из полимерного резервуара, взвешивают необходимое количество УНТ и добавляют в резиновую смесь традиционным способом на стадии смешения компонентов на стандартном оборудовании.

Экспериментальные рецептуры резиновых смесей на основе эпихлоргидринового каучука приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура резиновых смесей на основе эпилхлоргидринового
каучука марки Hydrin T-6000

№	Ингредиенты	Название резиновых смесей на основе эпилхлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000						
		Прото- п	Исходна я	ЭПХГ -0,5	ЭПХГ -1	ЭПХГ -2	ЭПХГ -5	Контрольн ая
1	Hydrin T-6000	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Стеариновая кислота	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	4010NA	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	Углеродные нанотрубки	-	-	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
5	ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
6	MgO	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
7	Каптакс	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
8	Тиурам	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
9	ТУ П 803	-	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
10	ТУ N 774	77,0	-	-	-	-	-	-
11	6 PPD	1,5	-	-	-	-	-	-
12	Дибутилсебац и-нат	10,0	-	-	-	-	-	-
13	Дифенилгуанидин	1,0	-	-	-	-	-	-
14	Сера	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Предлагаемая морозостойкая и износостойкая резиновая смесь содержит эпилхлоргидриновый каучук марки Hydrin T-6000, серу, каптакс, стеариновую кислоту, противостаритель 4010NA, оксид цинка, оксид магния, тиурамдисульфид, технический углерод П-803 и многостенные углеродные нанотрубки ультразвуковой обработки, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

эпилхлоргидриновый каучук марки Hydrin T-6000	100,0
стеариновая кислота	1,0
противостаритель 4010 NA	1,0
оксид цинка	3,0
оксид магния	3,0
каптакс	0,5
тиурамдисульфид	1,0
углеродные нанотрубки	0,5;1,0;2,0;5,0
технический углерод П-803	50,0
сера	1,0

Вулканизацию резиновой смеси проводят при температуре $150 \pm 1^\circ\text{C}$, давлении $12,0 \pm 0,5$ МПа в течение 50 ± 5 мин. Выдержка вулканизатов до испытаний не менее 6 ч в соответствии с ГОСТ 28588.1-90. Физико-механические показатели вулканизатов определяют по ГОСТ 270-84, объемный износ по ГОСТ 25509-79, остаточную деформацию сжатия (ОДС) по ГОСТ 9.029-74, коэффициент морозостойкости (Кв) по ГОСТ 408-78. Свойства вулканизатов приведены в табл. 2.

Таким образом, использование данного изобретения, реализуемого на стандартном оборудовании с минимальным изменением технологических режимов переработки смесей, позволяет улучшить условную прочность до 55%, модуль до 94%, относительное удлинение при разрыве до 25% по сравнению с исходными показателями. При этом улучшается износостойкость (до 42%) при высокой морозостойкости разработанных резин. Из табл. 2 видно, что разработанная технология ультразвуковой обработки УНТ улучшает морозостойкость исходной резины на основе эпилхлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000. Сопоставление морозостойкости, определенной при -50°C , для разработанных резин с исходной резиной показывает, что предлагаемый способ обеспечивает наилучший результат для рецептуры, содержащей 0,5 мас.ч. УНТ на 100 мас.ч. эпилхлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000, при этом морозостойкость увеличивается на 18%. При сравнении с ближайшим аналогом повышение Км составляет 147%, прочности - на 52%. Износостойкость для этой резины при сравнении с исходной резиной увеличивается на 43%, а прочность - на 48%.

Разработанную технологию ультразвуковой обработки также можно применять относительно и других нанонаполнителей.

Таблица 2

Эксплуатационные свойства вулканизатов резиновых смесей на основе эписхлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000, модифицированных углеродными нанотрубками

№	Наименование показателей	Прототип	Результаты исследований										
			Исходная	Без УЗ-обработки УНТ					После УЗ-обработки УНТ				
				ЭПХГ-0,5	ЭПХГ-1	ЭПХГ-2	ЭПХГ-5	ЭПХГ-10	ЭПХГ-0,5	ЭПХГ-1	ЭПХГ-2	ЭПХГ-5	ЭПХГ-10
1	Условная прочность при растяжении, МПа	10,2	10,5	10,5	10,5	12,0	12,0	13,1	15,6	16,4	12,7	15,9	15,0
2	Относительное удлинение при разрыве, %	436,0	346,0	339,0	330,0	240,0	229,0	180,0	432,0	401,0	302,0	317,0	256,0
3	Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	4,5	3,6	3,8	3,8	4,5	5,7	7,7	4,4	5,8	5,3	7,0	8,7
5	Остаточная деформация сжатия, %	-	62,2	62,1	59,1	64	67,1	69,2	66,0	62,0	56,0	62,0	65,0
6	Объемный износ, см ³	-	1,30	0,76	0,78	0,78	0,72	0,69	0,75	1,0	0,80	0,90	0,90
7	Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению:												
	при -30 °С	-	0,85	0,87	0,89	0,87	0,77	0,68	0,92	0,92	0,90	0,88	0,84
	при -50 °С	0,34	0,71	0,80	0,85	0,79	0,76	0,66	0,84	0,80	0,74	0,74	0,72

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновая смесь для изготовления изделий на основе эписхлоргидринового каучука Hydrin T-6000, включающая серу, каптакс, тиурамдисульфид, оксид цинка, оксид магния, стеариновую кислоту, технический углерод, противостаритель 4010NA, отличающаяся тем, что в качестве технического углерода содержит технический углерод П-803 и дополнительно содержит многостенные углеродные нанотрубки, обработанные в ультразвуковой ванне, при следующем соотношении исходных компонентов, мас.ч.:

- каучук Hydrin T-6000 - 100,0;
- сера - 1,0;
- технический углерод П-803 - 50,0;
- оксид цинка - 3,0;
- оксид магния - 3,0;
- стеариновая кислота - 1,0;
- каптакс - 0,5;
- тиурамдисульфид - 1,0;
- противостаритель 4010NA - 1,0;
- многостенные углеродные нанотрубки - 0,5-10,0.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2