



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 437 906** (13) **C1**

(51) МПК
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
H01F 1/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010123642/05, 09.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.06.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.06.2010

(45) Опубликовано: 27.12.2011 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: НУДЕЛЬМАН З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. - М.: ООО ПИФ РИАС, 2007, с.364. RU 2193583 C1, 27.11.2002. SU 1274010 A1, 30.11.1986. RU 2070562 C1, 20.12.1996. EP 1454951 A1, 08.09.2004.

Адрес для переписки:

413800, Саратовская обл., г. Балаково, ул.
Чапаева, 140, БИММиУ

(72) Автор(ы):

Таганова Виктория Александровна (RU),
Артеменко Александр Александрович (RU),
Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Саратовский государственный
технический университет" (СГТУ) (RU)

(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению резиновых смесей на основе фторкаучука, используемых для изготовления магнитных эластомеров, работающих в агрессивной среде, и может быть использовано в автомобильной промышленности. Резиновая смесь включает, мас.ч.: фторкаучук СКФ-26 - 100, магнизию жженую - 5-6, гидроокись кальция - 5-6, углерод технический Т-900 - 20-22, барий

серноокислый - 10-12, полиэтилен низкомолекулярный - 1,0-1,1, дибутилсебацинат - 1,0-1,1, дифенилпропан - 1,6-1,7, октаэтилтетраамидофосфонийбромид - 0,5-0,6, наполнитель магнитный порошок Nd-Fe-B, модифицированный 4,5-5,0% раствором γ-аминопропилтриэтоксисилана в этиловом спирте - 50-500. Изобретение позволяет увеличить теплостойкость и прочность резины. 2 табл.

RU 2 437 906 C1

RU 2 437 906 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
H01F 1/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010123642/05, 09.06.2010**

(24) Effective date for property rights:
09.06.2010

Priority:

(22) Date of filing: **09.06.2010**

(45) Date of publication: **27.12.2011 Bull. 36**

Mail address:

**413800, Saratovskaja obl., g. Balakovo, ul.
Chapaeva, 140, BIMMiU**

(72) Inventor(s):

**Taganova Viktorija Aleksandrovna (RU),
Artemenko Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Pichkhidze Sergej Jakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Saratovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet" (SGTU) (RU)**

(54) RUBBER MIXTURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: rubber mixture contains the following in pts.wt: fluororubber SKF-26-100, calcined magnesia 5-6, calcium hydroxide 5-6, technical carbon T-900 20-22, barium sulphate 10-12, low-molecular weight polyethylene 1.0-1.1, dibutyl sebacate 1.0-1.1, diphenylol propane 1.6-1.7,

octaethyl tetraamidophosphonium bromide 0.5-0.6, filler - magnetic powder Nd-Fe-B modified with 4.5-5.0% solution of γ -aminopropyl triethoxysilane in ethyl alcohol 50-500.

EFFECT: invention increases heat resistance and strength of rubber.

2 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области получения резиновых смесей на основе фторкаучука, используемых для изготовления магнитных эластомеров, работающих в агрессивной среде, и может быть использовано в автомобильной промышленности.

Известны разработки эластичных магнитов, содержащих магнитный наполнитель, полимер, пластификатор и добавки, которые получают по технологии переработки термопластов, при этом гомогенизация смеси осуществляется при перемешивании при температуре $50\pm 5^\circ\text{C}$ до достижения вязкости 100-250 пуаз, а полимерная основа получена в процессе изготовления совмещением через пластификатор термопласта поливинилхлорида с полярным каучуком (Пат. 2316073, МПК⁶ H01F 1/113. Эластичный магнит / Гавриленко Г.Я., Лебедев А.В., №2006120900/09; заявлено 13.06.2006 г.; опубликовано 27.01.2008 г.).

Известна композиция, на основе порошка феррита, содержащая термоэластопласт и модифицирующие добавки, отличающаяся тем, что в качестве модифицирующих добавок содержит эластомерную составляющую и рубракс. Недостатками данного магнитного материала являются сложность технологии и невысокие магнитные свойства (Пат. 2015583, МПК⁵ H01F 1/113. Эластичный магнитный материал / Бодров С.Г., Михалькова Г.П., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Твердев А.И., Зимин Э.В., Маркова И.Б., №4929946/02; заявлено 22.04.1991 г.; опубликовано 30.06.1994 г.).

Известны эластичные магнитные композиции с повышенной теплостойкостью, где в качестве матрицы используют силиконовый каучук, а в качестве наполнителя гексаферрит бария. Но эти магнитные материалы имеют малую степень наполнения и вследствие низких магнитных свойств используются только в медицине.

Известна магнитная композиция, состоящая из натурального каучука в качестве связующего, олигодиенового углеводорода-пластификатора, тиурама-вулканизатора, магнитного наполнителя - феррита бария и других добавок для придания композиционному материалу необходимых физико-механических характеристик. При этом содержание магнитного наполнителя в композиции составляет 82-90 мас.%. Однако этот эластичный материал, обладая достаточно высоким уровнем магнитных свойств, в настоящее время уже не удовлетворяет возросшим требованиям по теплостойкости (А.с. СССР N1274010, опубликовано 1986 г., МКИ⁶ H01F 1/113).

Увеличение требований по теплостойкости достигается использованием фтористых резин (Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007, 364 с.) - прототип. Однако прочность фтористых резин при введении ферритового наполнителя Nd-Fe-B в качестве наполнителя падает.

Техническим результатом изобретения является увеличение прочности фтористой резины при использовании модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) порошка Nd-Fe-B в качестве наполнителя резины.

Указанный технический результат достигается путем создания резиновых смесей, в которых в качестве наполнителя используется порошок Nd-Fe-B, модифицированный 4,5÷5% раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана в этиловом спирте.

Пример 1. Получение модифицированного порошка Nd-Fe-B

В работе использовался порошок Nd-Fe-B фракции не более 0,28 мм.

Порошок Nd-Fe-B модифицировался 4,5÷5% раствором АГМ-9 в этиловом спирте.

Для решения поставленной задачи предлагается нанесение на поверхность порошка Nd-Fe-B 4,5÷5% спиртового раствора АГМ-9. После чего его высушивают при температуре $20\div 25^\circ\text{C}$ в течение 24÷25 ч.

Пример 2. Получение магнитного эластомера на основе фторкаучука

Изготавливалась резиновая смесь на основе фторкаучука, состоящая из (мас.ч. на 100 частей массы каучука): каучука СКФ-26 - 100,0; ускорителя вулканизации октаэтилтетраамидофосфонийбромида - 0,5÷0,6; сшивающего агента дифенилолпропана - 1,6÷1,7; активаторов вулканизации: магнезии жженой технической - 5,0÷6,0, гидроокиси кальция - 5,0÷6,0; мягчителей: дибутилсебагината - 1,0÷1,1, полиэтилена низкомолекулярного - 1,0÷1,1; наполнителей: технического углерода Т-900 - 20,0÷22,0, бария сернокислого - 10,0÷12,0. В указанную резиновую смесь вводился порошок Nd-Fe-B в количестве 50÷500 мас.ч., модифицированный 4,5÷5% спиртовым раствором АГМ-9.

Модифицированный порошок Nd-Fe-B вводился в резиновую смесь на вальцах ПД 320 при нулевом зазоре.

Образцы для испытания вулканизовали в гидравлическом прессе при температуре 175°C в течение 10 мин и давлении 3,5 кПа.

Предполагалось, что АГМ-9 может увеличить адгезию порошка Nd-Fe-B к резине за счет химического взаимодействия между матрицей резины (каучуком) и привитыми силанольными группами, образовавшимися на поверхности порошка Nd-Fe-B после модифицирования его поверхности.

Далее образцы намагничивали на установке импульсного тока при напряженности магнитного поля 1600 кА/м, в течение 5-7 мин.

Пример 3. Анализ резиновых смесей

Для наблюдения за изменениями прочности исходной и предлагаемой резиновой смеси в качестве сравнения использовалась фтористая резиновая смесь без модификации порошка Nd-Fe-B γ -аминопропилтриэтоксисиланом. В табл.1 приведен базовый состав резиновой смеси, близкий по составу к прототипу, с целью наблюдения за изменением свойств при введении порошка в интересах повышения прочности.

Было получено 6 смесей с различным содержанием порошка Nd-Fe-B. Составы исследованных резиновых смесей приведены в табл.1.

Испытывались образцы шириной (25±0,5) мм, толщиной (2,0±0,2) мм и длиной 115 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

Физико-механические показатели заявляемой резиновой смеси в сравнении с прототипом представлены в табл.2.

Составы исследованных резиновых смесей

№ п/п	Состав	Содержание ингредиентов в составах, мас.ч.					
		1 Прототип	2	3 Прототип	4	5 Прототип	6
1	Каучук СКФ-26	100	100	100	100	100	100
2	Магнезия жженая техническая	5,00	5,00	5,50	5,50	6,00	6,00
3	Гидроокись кальция	6,00	6,00	5,00	5,00	5,50	5,50
4	Барий сернокислый	12,00	12,00	11,00	11,00	10,00	10,00
5	Углерод технический Т-900	20,00	20,00	22,00	22,00	21,00	21,00
6	Полиэтилен низкомолекулярный	1,00	1,00	1,05	1,05	1,10	1,10
7	Дибутилсебацат	1,10	1,10	1,00	1,00	1,00	1,00
8	Дифенилолпропан	1,70	1,70	1,60	1,60	1,70	1,70
9	Октаэтилтетраамидофосфонийбромид	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
10	Порошок Nd-Fe-B	50		200		500	
11	Порошок Nd-Fe-B, модифицированный АГМ-9		50		200		500
	$M_{min}, N \cdot m^*$	2,05	1,91	2,28	2,06	2,80	2,76
	$t_{s2}, \text{ мин}$	0,46	0,46	0,45	0,46	0,46	0,45
	$t'_{50}, \text{ мин}$	0,68	0,72	0,69	0,74	0,75	0,85
	$t'_{90}, \text{ мин}$	1,35	1,58	1,37	1,60	2,31	2,40
	$M_{max}, N \cdot m$	23,13	22,99	24,52	24,17	25,15	24,99

*Реометр "Alfa Technologies", 175°C для 12 мин, амплитуда колебания ротора 1°,

$t_{s2}, \text{ мин}$ - время начала вулканизации,

$M_{min}, N \cdot m$ - минимальный крутящий момент,

$M_{max}, N \cdot m$ - максимальный крутящий момент,

$t'_{50}, \text{ мин}$ - время достижения 50% вулканизации,

$t'_{90}, \text{ мин}$ - время достижения оптимума (90%) вулканизации.

Таблица 2

Физико-механические показатели магнитных эластомеров

Показатель	Составы магнитных эластомеров					
	1	2	3	4	5	6
Твердость по Шор А, в пределах	70	80	79	86	80	87
Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , не менее	100	122	80	101	53	72
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	170	160	140	130	60	50

Анализ результатов показал возможность применения порошка Nd-Fe-B, модифицированного 4,5÷5% спиртовым (C₂H₅OH) раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана. При этом прочность резиновой смеси с модифицированным порошком Nd-Fe-B увеличивается в 1,20÷1,25 раза, по отношению к резиновой смеси с немодифицированным порошком Nd-Fe-B.

В указанную резиновую смесь для достижения технического результата вводился порошок Nd-Fe-B в количестве 50÷500 мас.ч. Использование порошка Nd-Fe-B ниже указанного предела нецелесообразно, т.к. резиновая смесь плохо намагничивается. Использование порошка Nd-Fe-B выше указанного предела приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств.

Формула изобретения

Резиновая смесь, включающая фторкаучук СКФ-26, ускоритель вулканизации - октаэтилтетраамидофосфонийбромид, сшивающий агент - дифенилолпропан, активаторы вулканизации - магнезию жженую техническую и гидроокись кальция, наполнители - углерод технический Т-900, барий сернокислый, магнитный порошок Nd-Fe-B, мягчители - полиэтилен низкомолекулярный, дибутилсебацат, отличающаяся тем, что в качестве наполнителя используется порошок Nd-Fe-B, модифицированный 4,5-5% раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана в этиловом

спирте при следующем соотношении компонентов, на 100 мас.ч. каучука:

	фторкаучук СКФ-26	100
	магнезия жженая техническая	5-6
5	гидрокись кальция	5-6
	барий сернокислый	10-12
	углерод технический Т-900	20-22
	полиэтилен низкомолекулярный	1,0-1,1
	дибутилсебацинат	1,0-1,1
10	дифенилолпропан	1,6-1,7
	октаэтилтетраамидо-фосфонийбромид	05-06
	порошок Nd-Fe-B, модифицированный γ-аминопропилтриэтоксисилоном	50-500

15

20

25

30

35

40

45

50