



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126601** (13) **C2**
(51) МПК (2022.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 7/00
C08L 9/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2020 05083</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.08.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 03.11.2022</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.12.2020, Бюл.№ 23</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 02.11.2022, Бюл.№ 44</p>	<p>(72) Винахідник(и): Семенцов Юрій Іванович (UA), Картель Микола Тимофійович (UA), Іваненко Катерина Олексіївна (UA), Махно Станіслав Миколайович (UA), Журавський Сергій Вікторович (UA), Гождзінський Сергій Мартинович (UA), Терець Андрій Дмитрович (UA), Трачевський Вячеслав Васильович (UA), Дин Анг (CN), Ян Вейю (CN)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА НАН УКРАЇНИ, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ-164, 03164 (UA), НІНБО ЧЖУН У СІНЬ ЦАЙ ЛЯО ЧАНЬ Є ЦІ ШУ ЯНЬ ЦЮ ЮАНЬ Ю СЯНЬ ГУН СІ, 315200, Ningbo, Zhenhai district, Zhongguan road, 777, Kechuang bilding, China (CN)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Y.H. Zhan et al.: "Natural rubber/carbon black/carbon nanotubes composites prepared through ultrasonic assisted latex mixing process" / <i>Plastics, Rubber and Composites</i>, 2011, Vol. 40, №1, pp. 32-39 Jaesun Choi; Avraam I. Isayev: "Natural rubber/carbon black nanocomposites prepared by ultrasonically aided extrusion" / <i>Rubber Chemistry and Technology</i>, 2013, 86 (4), pp. 633–652 N.Yan et al.: "Carbon nanotubes/carbon black synergistic reinforced natural rubber composites" / <i>Plastics, Rubber and Composites</i>, 2009, vol. 38, №7, pp. 290-296 US 2019/0322818 A1</p>
--	--

(54) СПОСІБ МОДИФІКУВАННЯ ГУМОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ, ЯКА МІСТИТЬ У СВОЄМУ СКЛАДІ ТЕХНІЧНИЙ ВУГЛЕЦЬ І ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

(57) Реферат:

Об'єкт винаходу: спосіб модифікування гумової композиції, яка містить у своєму складі технічний вуглець і вуглецеві нанотрубки.

UA 126601 C2

Галузь застосування: винахід належить до способів виготовлення гумових композицій і може бути використаний у гумовій промисловості.

Суть винаходу спочатку розраховують вміст ВНТ і технічного вуглецю у гумовій композиції за рівнянням:

$$m_{\text{ВНТ}} = \frac{m_{\text{ВНТ}}^0 \cdot S_{\text{ВНТ}}}{1 - \left(\frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \right)}$$

$$m_{\text{Т.В.}} = m_{\text{Т.В.}}^0 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \cdot m_{\text{ВНТ}}$$

де:

$m_{\text{ВНТ}}$ - вміст ВНТ, мас. ч.;

$m_{\text{к}}$ - вміст каучуку за відомою рецептурою, мас. ч.;

$\rho_{\text{к}}$ - густина каучуку;

$S_{\text{ВНТ}}$ - питома поверхня ВНТ;

$d_{\text{ВНТ}}$ - середній діаметр ВНТ;

$m_{\text{Т.В.}}^0$ - вміст технічного вуглецю за відомою рецептурою, мас. ч.;

$S_{\text{Т.В.}}$ - питома поверхня технічного вуглецю;

$m_{\text{Т.В.}}$ - вміст технічного вуглецю, мас. ч.;

Потім готують окремо у придатному розчиннику дисперсії нанотрубок та технічного вуглецю. Виготовлені дисперсії змішують у розрахованому співвідношенні, висушують до постійної маси та розпушують у міксері. Готують гумову композицію, в яку додають попередньо виготовлену суміш технічного вуглецю з ВНТ.

Технічний результат: збільшення характеристик міцності за розтягом та спрощення визначення оптимального вмісту нанотрубок і технічного вуглецю у гумових композиціях.

Винахід належить до способів виготовлення гумових композицій і може бути використаний у гумовій промисловості.

5 Вуглецеві нанотрубки останнім часом почали використовувати у складі гумових композицій разом з технічним вуглецем, причому співвідношення кількості вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю у гумових композиціях визначають методом перебору варіантів співвідношення цих компонентів. Цей метод є дуже затратним і не завжди дає оптимальні параметри вмісту вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю у гумовій композиції, що можуть забезпечити одержання гуми та виробів з неї з високими споживчими характеристиками.

10 Відомий спосіб приготування гумової композиції для виготовлення формових гумовотехнічних виробів, описаний у патенті Республіки Білорусь № 17001, МПК C08L 9/02, C08K 13/02 (2006.01), опубл. 30. 04. 2013. Композиція має наступний склад, мас. ч.:

бутадієннітрильний каучук	100
сірка	1,5-3,5
тіазол 2МБС	1,0-3,0
гуанід Ф	0,1-0,3
оксид цинку	3,0-7,0
стеарин технічний	0,1-2,0
дибутилсебацінат	15,0-25,0
технічний вуглець П-803	100,0-150,0
діафен ФП	0,5-1,5
інден-кумаронова смола	1,0-3,0
ацетонаніл Р	1,0-3,0
фталевий ангідрид	0,5-2,0
вуглецеві нанотрубки	0,1-1,0.

Завдяки введенню у гумову композицію вуглецевих нанотрубок міцність на розтяг зростає з 12 МПа до 12,2-12,5 МПа.

15 Причинами, що перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є недостатня величина міцності на розтяг, що зумовлена невдалим вибором кількісного вмісту вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю у гумовій композиції.

20 Відомий спосіб виготовлення електропровідної гумової композиції, що наведений у патенті RU 2016145357 (A), МПК B82B 3/00; C08L 10 1/00, опубл. 22. 05. 2018. За цим способом виготовляють гумову композицію, яка у розрахунку на 100 частин за масою каучуку містить наступні інгредієнти, мас. %: сірки 1,5-2,25; стеаринова кислота 1,0-2,0; оксид цинку 3,0-5,0; сульфенамід Т (ТББС) 0,7-1,0. У гумову композицію додають суміш технічного вуглецю з багатостінними вуглецевими нанотрубками у наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.: електропровідна сажа 25,0-35,0 або непровідна сажа 20,0-40,0; багатостінні вуглецеві нанотрубки 0,01-15,0.

25 Причинами, що перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є недостатня величина межі міцності та напруги при 100 %-ій деформації.

30 Відомий спосіб одержання гуми, армованої вуглецевим матеріалом, описаний у патенті CN107955224 (A), МПК C08K 13/06; C08K 3/04; C08K 3/22; C08K 3/36; C08K 5/09; C08K 7/24; C08K 9/04; C08L 7/00; C08L 7/02; C08L 9/00; опубл. 24. 04. 2018. Спосіб включає: приготування водної дисперсії, яка містить технічний вуглець, вуглецеві нанотрубки або графен, або оксид графену; додавання модифікатора афінності; відділення твердої фази та висушування. Отриманий композитний наповнювач вводять до складу гумової композиції. Введення у гумову композицію вуглецевих нанотрубок або графену, або оксиду графену поліпшує споживчі властивості гуми.

35 Причинами, що перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є помірні споживчі властивості гуми, зумовлені не досить вдалим вибором кількісного вмісту вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю у гумовій композиції.

40 За прототип вибрано спосіб виготовлення гумової композиції, який описано у патенті США № US2019322818 (A1); МПК C01B 32/05; C01B 32/152; C01B 32/168; C01B 32/174; C08J 3/20; C08J 3/22; C08K 3/04; C08K 5/03; C09C 1/44; C09C 1/46; C09C 1/48; C09D 123/16; опубл. 24. 10. 2019. Згідно з прототипом спочатку суспендують у придатному розчиннику вуглецеві нанотрубки (ВНТ) і технічний вуглець (т.в.). Виготовлені суспензії змішують у певному співвідношенні та висушують. Певну масу натурального каучуку поміщають у Z-подібний лабораторний змішувач, перемішують до консистенції в'язкої рідини і додають за рецептурою суміш технічного вуглецю з 45 нанотрубками, отверджувач, коагулянт, пластифікатор, антиоксидант, сповільнювач у такому співвідношенні, мас. ч.:

натуральний каучук Vistalon 706 (EPM)	100
коагулянт ZDMA	15
пластифікатор (парафінова олія)	10
антиоксидант	1
сповільнювач	0,3
отверджувач	5
технічний вуглець	50
джгути одношарових ВНТ	3,87.

Виготовлені зразки композиції мали такі характеристики міцності за розтягом: межа міцності (σ) 22,3 МПа; деформація руйнування (ϵ), 522 % напруга при 10 %-ій деформації ($\epsilon_{10\%}$), 1,8 МПа.

Причинами, що перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є недостатня величина межі міцності та напруги при 10 %-ій деформації.

- 5 В основу винаходу поставлена задача у способі, що заявляється, шляхом зміни за попереднім розрахунком вмісту у гумовій композиції технічного вуглецю і вуглецевих нанотрубок, забезпечити збільшення характеристик міцності за розтягом гумової композиції при спрощенні визначення оптимального вмісту нанотрубок та технічного вуглецю у гумових композиціях. Поставлена задача вирішується тим, що у способі модифікування гумової
- 10 композиції, яка містить у своєму складі технічний вуглець і вуглецеві нанотрубки, що включає попереднє приготування суміші технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками та введення суміші у гумову композицію, відносно з винаходом, вміст вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю визначають за співвідношеннями:

$$m_{\text{ВНТ}} = \frac{m_{\text{Т.В.}} \cdot S_{\text{ВНТ}}}{1 - \left(\frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \right)}$$

15
$$m_{\text{Т.В.}} = m_{\text{Т.В.}}^0 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \cdot m_{\text{ВНТ}}$$

де:
 $m_{\text{ВНТ}}$ - вміст ВНТ, мас. ч.;

$m_{\text{к}}$ - вміст каучуку за відомою рецептурою, мас. ч.;

$\rho_{\text{к}}$ - густина каучуку;

20 $S_{\text{ВНТ}}$ - питома поверхня ВНТ;

$d_{\text{ВНТ}}$ - середній діаметр ВНТ;

$m_{\text{Т.В.}}^0$ - вміст технічного вуглецю за відомою рецептурою, мас. ч.;

$S_{\text{Т.В.}}$ - питома поверхня технічного вуглецю;

$m_{\text{Т.В.}}$ - вміст технічного вуглецю, мас. ч.;

- 25 а виготовлену суміш технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками перед введенням у гумову суміш додатково розпушують.

Для здійснення способу, що заявляється використовували:

технічний вуглець марки N550 за ASTM D1765;

30 технічний вуглець марки N220 за ASTM D1765;

технічний вуглець марки N330 за ASTM D1765;

ВНТ за ТУУ 24.1-03291669-009:2009;

ВНТ виробництва Sunnanotech Co Ltd;

натуральний каучук Vistalon 706 (EPM);

35 співполімер акрилонітрилу з бутадієном NBR 3365;

натуральний каучук SMR 20;

натуральний каучук SMR L;

оксид цинку технічний (вулканізатор);

стеаринова кислота 1801 за ASTM;

40 антиоксидант N-ізопропіл-N-фенілендіамін IPPD за ASTM;

антиадгезив 935P за ASTM;

пластифікатор DOP;

вулканізатор порошок сірки (Sigma-Aldrich) чистотою 98,5 %;

CBS N-циклогегсил-2-бензотиазолсульфенамід;
 TMTD тетраметилтіурам дисульфід;
 етанол ДСТУ ГОСТ 10748.1...14: 2008.

Для приготування гумової композиції використовували:

- 5 Z-подібний змішувач Бренбері,
- двовалковий змішувач Bridge,
- прес гарячого пресування,
- ультразвуковий змішувач УЗДН- M900T,
- багатообертовий змішувач-міксер Waring 8.8A012,
- 10 розривна машина 2167 P50,
- розривна машина Testometric MT350.

Спосіб, що заявляється, реалізували так. Спочатку розраховували вміст ВНТ і технічного вуглецю у гумовій композиції. Для цього у наведені нижче рівняння підставляли такі числові значення: густина ρ_k каучуку, питома поверхня $S_{\text{ВНТ}}$ ВНТ, середній діаметр ВНТ, питома поверхня технічного вуглецю $S_{\text{Т.В.}}$, вміст технічного вуглецю $m_{\text{Т.В.}}^0$ за відомою рецептурою.

$$m_{\text{ВНТ}} = \frac{m_{\text{Т.В.}}^0 \cdot S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}} \cdot \left(1 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \right)}$$

$$m_{\text{Т.В.}} = m_{\text{Т.В.}}^0 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \cdot m_{\text{ВНТ}}$$

$m_{\text{ВНТ}}$ - вміст ВНТ, мас. ч.;

m_k - вміст каучуку за відомою рецептурою, мас. ч.;

ρ_k - густина каучуку;

$S_{\text{ВНТ}}$ - питома поверхня ВНТ;

$d_{\text{ВНТ}}$ - середній діаметр ВНТ;

$m_{\text{Т.В.}}^0$ - вміст технічного вуглецю за відомою рецептурою, мас. ч.;

$S_{\text{Т.В.}}$ - питома поверхня технічного вуглецю;

$m_{\text{Т.В.}}$ - вміст технічного вуглецю, мас. ч.

Потім готували зразки гумової композиції, що містять ВНТ і технічний вуглець у кількостях, визначених за проведеними розрахунками. За допомогою ультразвукового змішувача готували окремо дисперсії нанотрубок та технічного вуглецю. Виготовлені дисперсії змішували у розрахованому співвідношенні і додатково обробляли ультразвуком у змішувачі УЗДН-М900Т і висувували до постійної маси та розпушували у міксері. У Z-подібний змішувач Бренбері завантажували каучукову основу, перемішували, додаючи оксид цинку технічний, стеаринову кислоту, антиоксидант, антиадгезив 935P за ASTM і порошок сірки. Продовжували перемішування протягом 4-6 хвилин. Після цього додавали попередньо виготовлену суміш технічного вуглецю з ВНТ, пластифікатор дибутилфталат і продовжували перемішування протягом 2-5 хвилин. Одержану суміш вивантажували і охолоджували до температури нижче 110 °С. Потім на відкритому двошвалковому змішувачі додавали CBS N-циклогегсил-2-бензотіазолсульфенамід, TMTD тетраметилтіурам дисульфід і перемішували до однорідного стану. Одержану суміш витримували за кімнатної температури протягом 8-24 годин і вулканізували за температури 140-160 °С під тиском 12-18 МПа. Вулканізацію проводили у формах, які забезпечували виготовлення зразків, придатних для вимірювання механічних властивостей одержаної гумової композиції. Зразки використовували для визначення межі міцності щодо розтягу, деформації руйнування, напруги 10 %-ої та 100 %-ої деформації.

Досягнення технічного результату підтверджується прикладами конкретної реалізації.

Приклад 1.

Вміст ВНТ у модифікованій композиції за способом, що заявляється, розраховували за рівнянням:

$$m_{\text{ВНТ}} = \frac{2 \cdot \rho_k \cdot d_{\text{ВНТ}} \cdot S_{\text{ВНТ}} \cdot m_{\text{Т.В.}}^0}{S_{\text{ВНТ}} \cdot \left(1 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \right)}$$

в якому:

$$m_k : 100 \text{ мас.ч.}; \rho_k = 0,86 \text{ г/см}^3; d_{\text{ВНТ}} = 600 \text{ нм}; S_{\text{Т.В.}} = 42 \text{ м}^2/\text{г}; S_{\text{ВНТ}} = 1300 \text{ м}^2/\text{г};$$

$$m_{\text{ВНТ}} = \frac{100 \cdot 42}{1 - \left(\frac{42}{1300}\right)^2} = 5,4 \text{ мас.ч.}$$

Вміст технічного вуглецю у модифікованій композиції розраховували за рівнянням:

$$m_{\text{Т.В.}} = m_{\text{Т.В.}}^0 - \frac{m_{\text{ВНТ}}}{S_{\text{ВНТ}}}$$

5 В якому:

$$m_{\text{Т.В.}}^0 = 60 \text{ мас.ч.}; S_{\text{Т.В.}} = 42 \text{ м}^2/\text{г}; S_{\text{ВНТ}} = 1300 \text{ м}^2/\text{г}; m_{\text{ВНТ}} = 5,4 \text{ мас.ч.}$$

$$m_{\text{Т.В.}} = 60 - \frac{42}{1300} \cdot 5,4 \approx 60,0 \text{ мас.ч.}$$

10 Готують окремо дисперсії нанотрубок та технічного вуглецю. Для цього 11 г ВНТ з питомою поверхнею $\approx 1300 \text{ м}^2/\text{г}$ розміщували у стакані ультразвукового змішувача УЗДН-М900Т і поступово при постійному перемішуванні додавали 550 мл етанолу. Ультразвукову гомогенізацію проводили протягом 20 хвилин. Аналогічно готували дисперсію 550 мл етанолу з 120 г технічного вуглецю марки N550 за ASTM D1765 з питомою поверхнею $\approx 42 \text{ м}^2/\text{г}$.

15 Виготовлені дисперсії змішували в однаковому об'ємному співвідношенні, що забезпечувало одержання однорідної суміші ВНТ і технічного вуглецю у співвідношенні 5,4 мас. частин ВНТ до 60 мас. частин технічного вуглецю. Суміш додатково обробляли ультразвуком у змішувачі УЗДН-М900Т, висушували до постійної маси та розпушували у міксері. У Z-подібний змішувач Бренбері завантажували 1000 г натурального каучуку марки Vistalon 706 (EPM), перемішували, додаючи 150 г коагулянт ZDMA, 10 г антиоксиданту, 3 г сповільнювача. Продовжували перемішування протягом 6 хвилин. Після цього додавали 654 г попередньо виготовленої суміші

20 технічного вуглецю з ВНТ, 100 г пластифікатора парафінової олії і продовжили перемішування протягом 5 хвилин. Одержану суміш вивантажували і охолоджували до температури 80 °С. Потім на відкритому двовалковому змішувачі додавали, 50 г отверджувача і перемішували до однорідного стану. Одержану суміш витримували за кімнатної температури протягом 12 годин і вулканізували за температури 150 °С під тиском 15 МПа. Вулканізацію проводили у формах, які

25 забезпечували виготовлення зразків, придатних для вимірювання механічних властивостей одержаної гумової композиції. Зразки використовували для визначення межі міцності щодо розтягу, деформації руйнування, напруги 10 %-ої деформації. Зразки виготовленої гумової композиції мали такі характеристики щодо розтягу:

межа міцності (σ) 23,2 МПа
 деформація руйнування (ε) 425 %
 напруга при 10 %-ій деформації ($\varepsilon_{10\%}$) 1,8 МПа.

30 Приклад 2-6. Гумову композицію готували так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що змінювали марку технічного вуглецю, вміст ВНТ, а також для розрахунків змінювали в допустимих межах величину діаметра ВНТ. Склад гумової композиції наведено у прикладах 2-6 таблиці 1, а результати визначення межі міцності щодо розтягу, деформації руйнування, напруги 10 %-ої деформації - у прикладах 2-6 таблиці 2.

Таблиця 1

Склад гумової композиції (мас. ч) на основі натурального каучуку Vistalon 706: $\rho_k = 0,86 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 1300 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{Т.В.}}$ (марки N550) = 42 м²/г, $S_{\text{Т.В.}}$ (марки N220) = 120м²/г.

№ прикладу	Натуральний каучук Vistalon 706 (EPM)	Коагулянт ZDMA	Парафінова олія	Антиоксидант	Сповільнювач	Отверджувач (пероксид Vul-Cup 40KE)	Технічний вуглець - N550	Технічний вуглець - N220	ВНТ	$d_{\text{ВНТ}}$ для розрахунку, нм
1	100	15	10	1	0,3	5	60,0		5,4	6,0
2	100	15	10	1	0,3	5	60		4,6	7,0
3	100	15	10	1	0,3	5	60		3,8	8,0
4	100	15	10	1	0,3	5	-	60	2,0	6,0
5	100	15	10	1	0,3	5	-	60	1,0	7,0
6	100	15	10	1	0,3	5	-	60	0,2	8,0
7п	100	15	10	1	0,3	5	-	50	3,87	-
8п	100	15	10	1	0,3	5	50	-	3,87	-

Таблиця 2

Характеристики гумових композицій на основі каучуку Vistalon 706: $\rho_k = 0,86 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 1300 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{т.в.}} (\text{марки N550}) = 42 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{т.в.}} (\text{марки N220}) = 120 \text{ м}^2/\text{г}$.

№ прикладу	Межа міцності (σ), МПа	Деформація руйнування, (ϵ), %	Напруга при 10 %-ій деформації ($\epsilon_{10\%}$), МПа
1	23,2	425	1,8
2	24,5	528	1,9
3	24,6	550	1,9
4	30,6	450	2,3
5	29,5	430	2,2
6	28,0	420	2,0
7п	22,3	522	1,8
8п	22,3	496	1,6

У прикладах 7п і 8п наведено склад і властивості гумових композицій за прототипом, які було взято як відомі композиції для модифікування за способом, що заявляється. Наведені дані підтверджують досягнення технічного результату для гумових композицій натурального каучуку: межа міцності (σ) збільшена на 0,9-8,3 МПа.

Приклад 9-11. Гумову композицію готували так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що основою композиції був синтетичний співполімер акрилонітрилу NBR 3365, використовували багат шарові ВНТ за ТУУ 24.1-03291669-009:2009, змінювали їхній вміст, використовували технічний вуглець марки N550, а в розрахунках змінювали величину його питомої поверхні. Склад гумової композиції наведено у прикладах 9-11 таблиці 3, а результати визначення межі міцності щодо розтягу, деформації руйнування, напруги 100 %-ої деформації - у прикладах 9-11 таблиці 4.

Таблиця 3

Склад гумової композиції (мас. ч) на основі синтетичного співполімеру акрилонітрилу NBR 3365: $\rho_k = 0,915 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВНТ}} = 15 \text{ нм}$.

№ прикладу	Співполімер акрилонітрилу NBR 3365	оксид цинку технічний	стеаринова кислота 1801	Антиоксидант IPPD	Антиадгезив 93 5 P	Пластифікатор DOP	порошок сірки «Sigma-Aldrich»	Прискорювач CBS	Стабілізатор TMTD	технічний вуглець N550	ВНТ за ТУУ 24.1-03291669-009:2009	$S_{\text{т.в.}}$ N550 для розрахунку, $\text{м}^2/\text{г}$
9	100	5,0	1,5	2,0	1,0	10,0	0,05	1,5	2,0	80,0	2,20	40,0
10	100	5,0	1,5	2,0	1,0	10,0	0,05	1,5	2,0	80,0	1,2	42,0
11	100	5,0	1,5	2,0	1,0	10,0	0,05	1,5	2,0	80,0	0,6	44,0
12к	100	5,0	1,5	2,0	1,0	10,0	0,05	1,5	2,0	80,0	-	-

15

Таблиця 4

Характеристики гумових композицій на основі синтетичного співполімеру акрилонітрилу NBR 3365:

$\rho_k = 0,915 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВНТ}} = 15 \text{ нм}$

№ прикладу	Межа міцності (σ), МПа	Деформація руйнування, (ϵ), %	Напруга при 100 %-ій деформації ($\epsilon_{100\%}$), МПа
9	17,0	270	8,2
10	18,3	359	9,0
11	18,5	374	10,5
12к	16,6	220	8,2

У прикладі 12к наведено склад і властивості гумової композиції за стандартною рецептурою фірми Ningbo Taisun Seal Technology Co.,Ltd. China <http://www.taisun-sealing.com/>, яку було взято, як первинну композицію для модифікування за способом, що заявляється. Наведені дані

підтверджують досягнення технічного результату для гумових композицій синтетичного каучуку: межа міцності (σ) збільшена на 0,4-1,9 МПа, деформація руйнування (ϵ) - на 50-154 %, напруга при 100 %-ій деформації ($\epsilon_{10\%}$) зросла на 0,8-2,3 МПа.

5 Наведені приклади також підтверджують правильність розрахунків складу гумової композиції: для оптимізації складу гумової композиції необхідно додатково вводити ВНТ, практично не змінюючи вміст технічного вуглецю.

10 Приклад 13-18. Гумову композицію готували так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що основою композиції були натуральні каучуки SMR 20 і SMR L, використовували багат шарові ВНТ за ТУУ 24.1-03291669-009:2009, ВНТ виробництва Sunnanotech Co Ltd, змінювали їхній вміст, використовували технічний вуглець N220 і N330 та варіюючи величину його питомої поверхні в розрахунках. Склад гумової композиції наведено у прикладах 13-18 таблиці 5, а результати визначення межі міцності щодо розтягу, деформації руйнування, напруги 100 %-ої деформації - у прикладах 13-18 таблиці 6.

Таблиця 5

Склад гумової композиції (мас. ч) на основі натуральних каучуків типу SMR і SMR L: $\rho_k = 0,86 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВНТ}}$ (за ТУУ 24.1-03291669-009:2009) = 15 нм, $d_{\text{ВНТ}}$ (Sunnanotech Co Ltd) = 20 нм

№ прикладу	Натуральний каучук SMR20	Натуральний каучук SMRL	Оксид цинку технічний	Стеаринова кислота 1801	Порошок сірки "Sigma-Aldrich"	Прискорювач CBS	Антиоксидант IPPD	Технічний вуглець N220	Технічний вуглець N330	ВНТ за ТУУ 24.1-03291669-009:2009	ВНТ Sunnanotech Co Ltd	$S_{\text{т.в. NN2}}$ 20 для розрахунку, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{т.в. N330}}$ для розрахунку, $\text{м}^2/\text{г}$
13	100	-	3,0	1,0	1,7	2,5	-	29,0	-	1,97	-	118	-
14	100	-	3,0	1,0	1,7	2,5	-	29,1	-	1,64	-	120	-
15	100	-	3,0	1,0	1,7	2,5	-	29,3	-	1,31	-	122	-
16	-	100	1,5	1,5	1,6	1,9	2,0	-	29,13	-	2,51	-	80
17	-	100	1,5	1,5	1,6	1,9	2,0	-	29,20	-	2,23	-	82
18	-	100	1,5	1,5	1,6	1,9	2,0	-	29,30	-	1,93	-	84
196	100	-	3,0	1,0	1,7	2,5	-	30	-	-	-	-	-
206	-	100	1,5	1,5	1,6	1,9	2,0	-	30	-	-	-	-

15

У прикладі 196 наведено склад і властивості базової гумової композиції за рецептурою, взятою з: Evghenii Harea, Radek Stoček, Liudmyla Storozhuk, Yurii Sementsov, Nikolai Kartel. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers // Applied Nanoscience <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0797-6>. У прикладі 206 наведено склад і властивості базової гумової композиції за рецептурою, взятою з: H. Ismail, A. F. Ramly, and N. Othman. The Effect of Carbon Black/Multiwall Carbon Nanotube Hybrid Fillers on the Properties of Natural Rubber Nanocomposites // Polymer-Plastics Technology and Engineering, 50: 660-666, 2011. Ці рецептури було взято, як первинну композицію для модифікування за способом, що заявляється.

20

25

Таблиця 6

Характеристики гумових композицій на основі натуральних каучуків типу SMR і SMR L: $\rho_k = 0,86 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{ВНТ}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВНТ}}$ (за ТУУ 24.1-03291669-009:2009) = 15 нм, $d_{\text{ВНТ}}$ (Sunnanotech Co Ltd) = 20 нм

№ прикладу	Межа міцності (σ), МПа	Деформація руйнування, (ϵ), %	Напруга при 100 %-ій деформації ($\epsilon_{10\%}$), МПа
13	23,4	948	3,2
14	23,8	967	3,3
15	23,9	984	3,3
16	29,1	782	1,91
17	29,3	784	1,90
18	29,5	790	1,89
196	20,4	874	2,7
206	27,4	756	1,78

Технічним результатом винаходу, що заявляється, є: збільшення характеристик міцності за розтягом та спрощення визначення оптимального вмісту нанотрубок і технічного вуглецю у гумових композиціях.

5 Наведені у прикладах дані підтверджують досягнення технічного результату для гумових композицій на основі як натуральних, так і синтетичних каучуків.

Спосіб, що заявляється, може бути використаний на стандартному обладнанні підприємств гумової промисловості і не потребує значних додаткових капітальних затрат.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10 Спосіб модифікування гумової композиції, яка містить у своєму складі технічний вуглець і вуглецеві нанотрубки, що включає попереднє приготування суміші технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками та введення суміші у гумову композицію, який **відрізняється** тим, що вміст вуглецевих нанотрубок та вміст технічного вуглецю визначають за рівняннями:

15
$$m_{\text{ВНТ}} = m_{\text{Т.В.}}^0 \cdot \left(1 - \left(\frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \right) \right),$$

$$m_{\text{Т.В.}} = m_{\text{Т.В.}}^0 - \frac{S_{\text{Т.В.}}}{S_{\text{ВНТ}}} \cdot m_{\text{ВНТ}},$$

де:

$m_{\text{ВНТ}}$ - вміст ВНТ, мас. ч.;

$m_{\text{к}}$ - вміст каучуку за відомою рецептурою, мас. ч.;

20 $\rho_{\text{к}}$ - густина каучуку;

$S_{\text{ВНТ}}$ - питома поверхня ВНТ;

$d_{\text{ВНТ}}$ - середній діаметр ВНТ;

$m_{\text{Т.В.}}^0$ - вміст технічного вуглецю за відомою рецептурою, мас. ч.;

$S_{\text{Т.В.}}$ - питома поверхня технічного вуглецю;

25 $m_{\text{Т.В.}}$ - вміст технічного вуглецю, мас. ч.;

а виготовлену суміш технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками перед введенням у гумову суміш додатково розпушують.