

## Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych.

Kauczuk chloroprenowy (CR) jest elastomerem specjalnym, stosowanym między innymi do wytwarzania uszczelek, amortyzatorów, elementów posadowień mostów, 5 odzieży ochronnej. Z uwagi na dużą podatność do krystalizacji nieusieciowanego kauczuku chloroprenowego, znajduje on zastosowanie również do produkcji klejów. Natomiast lateks kauczuku chloroprenowego wykorzystuje się do produkcji kitów, łączenia okładzin oraz do pokrywania folii laminowanych.

Do sieciowania CR stosuje się zwykle tlenek cynku (ZnO) w obecności tlenku 10 magnezu (MgO), co opisał między innymi Cartasegna S. w czasopiśmie Rubber Chemistry and Technology, 1986, 59, 722. Według Dogadkin B. A. (podręcznik „Chemia elastomerów”, WNT, Warszawa 1976) standardowy zespół sieciujący kauczuk chloroprenowy składa się z 5 części wagowych tlenku cynku i 4 części wagowych 15 tlenku magnezu. Poza tlenkami metali, w skład zespołu sieciującego kauczuk chloroprenowy typu W (o masie cząsteczkowej regulowanej merkaptanami), wchodzi także przyspieszacz – zwykle etylenotiomocznik lub inne pochodne tiomocznika, co opisano w podręczniku „Guma. Poradnik inżyniera i technika”, WNT, Warszawa 1981, s. 62-70.

Jednak kancerogenność tych pochodnych tiomocznika determinuje potrzebę 20 ograniczenia ich stosowania jako składników mieszanek kauczukowych. Również ze względu na znaczną toksyczność ZnO względem organizmów wodnych oraz na fakt, że związek ten może powodować długo utrzymujące się, niekorzystne zmiany w środowisku wodnym (Dyrektywa UE nr 1999/45/EG, 67/548/EEC oraz 88/379/EEC), korzystne jest zmniejszenie jego ilości w mieszankach kauczukowych lub całkowita 25 jego eliminacja poprzez zastosowanie innych substancji, które mogłyby go zastąpić. Z użyciem ZnO do sieciowania CR wiąże się również ryzyko podwulkanizacji.

W pracy Loan L. D., opublikowanej w czasopiśmie Journal Applied of Polymer Science 1963, 7, 1257, opisano sieciowanie CR za pomocą nadtlenuków organicznych, w tym nadtlenukiem dikumylu (DCP). Sieciowanie CR tym nadtlenukiem przebiega

z małą skutecznością wynoszącą zaledwie 0,48 mola wiązań poprzecznych na 1 mol użytego nadtlenu kumylu.

W pracy Breslauer M., Rigbi Z., opublikowanej w czasopiśmie *Elastomerics* 1979, 111, 27, opisano sieciowanie CR nadtlenkami w obecności tlenku ołowiu. Kauczuk chloroprenowy usieciowany za pomocą takiego zespołu jest odporny na oddziaływanie gorącej wody. Podstawowe właściwości takich wulkanizatów były dobre, poza niewyjaśnionym zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Sposób ten nie może być jednak zalecany ze względu na dużą toksyczność tlenku i innych związków ołowiu względem organizmów żywych.

W publikacjach Gonzalez L., Rodriguez A., Marcos A., Chamorro C. w czasopiśmie *Rubber Chemistry and Technology* 1996, 69, 203 oraz Mark H. K. w czasopiśmie *Rubber Chemistry and Technology* 1983, 61, G73 porównano właściwości kauczuku chloroprenowego usieciowanego konwencjonalnie za pomocą ZnO i MgO lub DCP, w obecności tlenku magnezu jako substancji sorbującej chlorowódór. Kauczuk usieciowany za pomocą DCP charakteryzował się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie, podobną twardością i naprężeniem przy wydłużeniu 100 %, za to większą gęstością usieciowania niż CR usieciowany w sposób konwencjonalny, tj. tlenkami cynku i magnezu.

Z opisu patentowego zgłoszenia P 391910 jest znany sposób sieciowania kauczuków chloroprenowych, polegający na ogrzewaniu tych kauczuków z tlenkiem żelaza oraz zmiękczaczem i ewentualnie napełniaczem.

Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych, w drodze ogrzewania tych kauczuków z tlenkiem metalu oraz ze zmiękczaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie w temperaturze  $> 423$  K, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek cyny (II) (SnO), korzystnie o stopniu rozdrobnienia  $< 30$   $\mu\text{m}$ , w ilości 1-5, korzystnie 1-2, części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Stosuje się napełniacze aktywne lub bierne, w ilości wynikającej z wymagań stawianych modyfikowanemu kauczukowi, korzystnie w ilości nie mniejszej niż 20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Szybkość i postęp sieciowania proponowanym sposobem reguluje się zmieniając ilość tlenku cyny, przy czym ilość wprowadzanego tlenku cyny jest znacznie mniejsza od

ilości tlenku cynku wprowadzanego podczas konwencjonalnego sieciowania kauczuku chloroprenowego.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

5      Przykład I.

Sporządzono mieszanki kauczukowe zawierające 100 części CR marki Baypren 216, 1 część kwasu stearynowego oraz od 0 do 5 części SnO o stopniu rozdrobnienia  $< 30 \mu\text{m}$ . Próbkę mieszanki prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut, w temperaturze 433 K.

- 10      Stwierdzono, że ogrzewane w ten sposób mieszanki, zawierające nie mniej niż 1 część SnO/100 części CR, charakteryzują się, w zależności od ich składu, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 % ( $S_{100}$ ,  $S_{200}$ ,  $S_{300}$ ) równym od 0,61 do 1,22 MPa, wytrzymałością na rozciąganie ( $TS_b$ ) równą od 6,55 do 12,8 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu ( $E_b$ ) równym od 827 % do 896 % (w zależności od składu
- 15      mieszaniny) oraz ograniczonym objętościowym pęcznieniem równowagowym ( $Q_v$ ) w toluenie lub 2-butanonie równym od 2,59 do 9,22 ml/ml w zależności od składu mieszaniny i zastosowanego rozpuszczalnika.

Przykład II.

- Przygotowano mieszaninę kauczukową zawierającą 100 części CR marki Baypren
- 20      216, 1 część kwasu stearynowego, 1 część SnO o stopniu rozdrobnienia  $< 30 \mu\text{m}$  oraz 25 części krzemionki strąconej typu Arsil o wielkości ziaren  $< 5 \mu\text{m}$ . Mieszaninę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut w temperaturze 433 K.

- Stwierdzono, że ogrzewana w ten sposób mieszanina, charakteryzuje się naprężeniem
- 25      przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 % równym od 2,24 do 5,90 MPa,  $TS_b = 15 \text{ MPa}$ ,  $E_b = 621 \%$  oraz  $Q_v$  w toluenie lub 2-butanonie równym odpowiednio 3,87 i 1,80 ml/ml. Nadto stwierdzono, że palność wytworzonego materiału, określona wartością wskaźnika tlenowego OI, wynosi 35,5 % czyli jest mniejsza niż palność CR usieciowanego w sposób konwencjonalny, którego OI = 26 %.

Przykład III.

Przygotowano mieszankę kauczukową zawierającą 100 części CR marki Baypren 216, 1 część kwasu stearynowego, 1 część SnO o stopniu rozdrobnienia  $< 30 \mu\text{m}$  oraz 25 części kaolinu. Mieszankę prasowano i ogrzewano pod ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut w temperaturze 433 K.

5 Stwierdzono, że ogrzewana mieszanina charakteryzuje się naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 % równym od 1,20 do 2,29 MPa,  $TS_b = 10,6$  MPa,  $E_b = 650 \%$  oraz  $Q_v$  w toluenie lub 2-butanonie, równym odpowiednio 1,87 i 1,35 ml/ml. Stwierdzono także, że palność wytworzonego materiału, określona wartością OI 10 , wynosi 37,7%.

Przykład IV.

Przygotowano mieszankę kauczukową zawierającą 100 części CR marki Baypren 216, 1 część kwasu stearynowego, 1 część SnO o stopniu rozdrobnienia  $< 30 \mu\text{m}$  oraz 25 części sadzy aktywnej typu Corax N-550. Próbki te prasowano i ogrzewano pod 15 ciśnieniem w prasie, w czasie 30 minut w temperaturze 433 K.

Stwierdzono, że ogrzewana w ten sposób mieszanina charakteryzuje się naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300 % równym od 2,36 do 10 MPa,  $TS_b = 14,5$  MPa,  $E_b = 393 \%$  oraz  $Q_v$  w toluenie lub 2-butanonie równym odpowiednio 4,57 i 1,98 ml/ml. Stwierdzono także, że palność wytworzonego materiału, określona 20 wartością OI, wynosi 33,7%.

RZECZNIK PATENTOWY

  
mgr inż. Ewa Kaczur-Kaczyńska