

### Kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające o polepszonych właściwościach mechanicznych.

Z opisu patentowego PL 174805 jest znana kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające zawierająca fibrylizowane włókno z poliamidu aromatycznego, ewentualnie z dodatkiem innych włókien syntetycznych lub naturalnych w ilości 13-25 % wagowych, kauczuk lub mieszaninę kauczuków wiążących w ilości 13-25 % wagowych, napelniaz lub napelniazce w ilości 40-73 % wagowych, dyspergatory w postaci żywic kondensacyjnych, kalafonii, małowcząsteczkowych kauczuków lub małowcząsteczkowych polimerów, korzystnie z grupami funkcyjnymi, jak karboksylowe lub nitrowe, w ilości 1-20 % wagowych. Sposób przygotowania tej kompozycji polega na tym, że wpieryw sporządza się przedmieszkę fibrylizowanego włókna z kauczukiem lub kauczukami oraz z dyspergatorem za pomocą walcarki, wytworzoną przedmieszkę spęcznia się w rozpuszczalniku właściwym dla użytego kauczuku lub kauczuków i następnie miesza w mieszalniku z napelniazem lub napelniazami oraz ewentualnie z innymi włóknami, przy czym odrębnie sporządza się kompozycję na dekę płyty i odrębnie na masę płyty, po czym z kompozycji tych, przy pomocy kalandra dwuwalcowego, formuje się dekę oraz masę płyty uszczelniającej.

Ze zgłoszenia patentowego P. 385727 jest znana kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające, zawierająca w procentach wagowych: 3-20 % kauczuku wielkocząsteczkowego, 3-20 % oligomeru właściwego dla danego kauczuku, 4-70 % włókien syntetycznych lub naturalnych, 30-70 % napelniazcy aktywnych i nieaktywnych, 1-5 % środków sieciujących, toluen w ilości do 20 dm<sup>3</sup> na 100 kg suchej masy i alkohol etylowy w ilości do 20 dm<sup>3</sup> na 100 kg suchej masy. W celu przygotowania tej kompozycji najpieryw wstępnie miesza się napelniazce mineralne, kauczuk proszkowy i zespół sieciowy oraz dodaje część toluenu, następnie dodaje się oligomer, resztę toluenu i po wymieszaniu dodaje się włókna mineralne lub naturalne. Po wymieszaniu tych składników dodaje się alkohol etylowy i całość miesza dalej.

Znana jest także kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające, zawierająca

w procentach wagowych: 10-15 % kauczuku, 4-70 % włókien syntetycznych lub naturalnych, 30-70 % napełniaczy, do 5 % tlenku cynku, do 2 % przeciwutleniaczy i dyspergatorów, do 0,3 % siarki, do 0,6 % przyspieszacza wulkanizacji, a nadto toluen w ilości do 22 % w stosunku suchej masy kompozycji i etanol w ilości do 20 % w stosunku do suchej masy kompozycji.

5 Płyty uszczelniające są swego rodzaju kompozytami, w których kauczuk stanowi fazę wiążącą (osnowę) a napełniacze włókniste i dyspersyjne fazę rozproszoną (zwaną zbrojeniem). Metodami mikroskopii skaningowej (SEM) i atomowej (ATM) ustaliliśmy, iż kauczuk, po wulkanizacji płyt, nie tworzy fazy ciągłej lecz występuje  
10 w postaci cienkich, silnie zdefektowanych błonek. Pogarsza to, w znacznym stopniu, właściwości mechaniczne płyt oraz ich szczelność. Kompozycja według wynalazku powstała w wyniku poszukiwania sposobu rozwiązania tego problemu.

Kompozycja przeznaczona na płyty uszczelniające, zawierająca 10-15 % wagowych kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, 4-70 % wagowych włókien naturalnych lub  
15 syntetycznych, do 5 % wagowych tlenku cynku, do 2 % wagowych środków pomocniczych tj. przeciwutleniaczy i dyspergatorów, do 0,3 % wagowych siarki, do 0,6 % wagowych przyspieszaczy wulkanizacji, do 70 % wagowych napełniaczy jak krzemionka, kreda, baryt, talk, kaolin, toluen w ilości do 22 % wagowych w stosunku do suchej masy kompozycji, etanol w ilości do 20 % wagowych w stosunku do suchej  
20 masy kompozycji, **według wynalazku**, talku zawiera do 10 % wagowych, a nadto zawiera żywicę epoksydową lub fenolowo-formaldehydową w ilości co najmniej 1 % wagowy z dodatkiem utwardzacza użytego w ilości co najmniej 0,2 % wagowych, bądź nanonapełniacz, korzystnie modyfikowany montmorylonit w postaci nanocząstek,  
25 w ilości co najmniej 1 % wagowy. Jako utwardzacz żywicy epoksydowej stosuje się poliaminoamid, zaś jako utwardzacz żywicy fenolowo-formaldehydowej stosuje się urotropinę.

Mechanizm działania obu rodzajów modyfikatorów jest odmienny. Użycie jako składnika kompozycji na płyty żywicy z dodatkiem utwardzacza zwiększa zawartość fazy polimerowej w masie płyty i jej oddziaływania z napełniaczami dyspersyjnymi  
30 i włóknistymi, dzięki czemu następuje poprawa właściwości mechanicznych płyty. Natomiast użycie jako składnika kompozycji nanonapełniacza o bardzo małych

rozmiarach cząstek (poniżej 100 nm) i bardzo dużej powierzchni właściwej (sięgającej 300 m<sup>3</sup>/g), wypełniającego luki w strukturze materiału płyty i również zdolnego do oddziaływań z jej komponentami, poprawia morfologię i właściwości mechaniczne płyty.

- 5 Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia zdjęcia płyty nie zawierającej nanonapełniacza, wykonane metodą SEM, zaś fig.2 zdjęcia płyty zawierającej 10 % wagowych nanonapełniacza, wykonane metodą SEM.

Przykład I.

- 10 Przygotowano kompozycję o następującym składzie w % wagowych:
- |  |           |
|--|-----------|
| kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy  |           |
| Perbunan NT 3945   | - 12,6 %, |
| napełniacz włóknisty - włókno aramidowe  | - 4 %,    |
| włókno skalne  | - 10 %,   |
| 15 napełniacze – krzemionka, kreda, baryt i kaolin                                   | - 54,5 %, |
| napełniacz – talk  | - 10 %    |
| tlenek cynku   | - 0,5 %,  |
| środki pomocnicze (przeciwutleniacz Flectol H<br>i dyspergator Casiflux FG 20)       | - 2 %,    |
| 20 siarka  | - 0,3 %,  |
| przyspieszacze MBT (2-merkaptobenzotiazol)<br>i TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu) | - 0,6 %,  |
| żywica epoksydowa Epidian 61   | - 5 %,    |
| utwardzacz PAT 115 (poliaminoamid)   | - 0,5 %   |
| 25 oraz w stosunku do suchej masy kompozycji   |           |
| toluenu  | - 22 %    |
| etanolu  | - 14,5 %. |

- Kompozycję tę przygotowano w następujący sposób. Kauczuk w postaci proszku zmieszano ze składnikami stałymi w mieszarce zaopatrzonej w chopper o liczbie  
30 obrotów 3000, w ciągu 16 min., następnie dodano toluen i kontynuowano mieszanie

w ciągu 80 min. i w końcu dodano etanol i mieszano nadal uzyskaną masę w ciągu 60 min. Z przygotowanej kompozycji uformowano płytę za pomocą dwuwalcowego kalandra laboratoryjnego, którego walec formujący miał temperaturę 130° C, a walec dociskowy 15° C. Czas formowania wynosił 12 min. W trakcie formowania płyty ulegały odparowaniu zastosowane rozpuszczalniki toluen i etanol, które usuwano do atmosfery za pomocą instalacji wentylacyjnej o dużej mocy. Zrezygnowano z nałożenia bardzo cienkich warstw – dolnej i górnej. Następnego dnia zbadano właściwości gotowej płyty. Właściwości płyty były następujące:

	wytrzymałość na rozciąganie	7 MPa,
10	ściśliwość	8,5 %,
	powrót elastyczny	40 %,
	twardość	86° Sh,
	rozdzielność	6,6 N/mm.

Dla celów porównawczych przygotowano także kompozycję o składzie w % wagowych:

	kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	
	Perbunan NT 3945	- 12,6 %,
	napelniaz włóknisty - włókno aramidowe	- 4 %,
	włókno skalne	- 10 %,
20	napelniazce – krzemionka, kreda, baryt i kaolin	- 54,5 %,
	napelniaz – talk	- 15,5 %
	tlenek cynku	- 0,5 %,
	środki pomocnicze (przeciwutleniacz Flectol H i dyspergator Casiflux FG 20 )	- 2 %,
25	siarka	- 0,3 %,
	przyspieszacze MBT (2-merkaptobenzotiazol), TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu)	- 0,6 %
	oraz w stosunku do suchej masy kompozycji	
	toluenu	- 22 %
30	etanolu	- 14,5 %.

Kompozycję przygotowano postępując jak opisano wyżej. Z kompozycji tej uformowano płytę postępując także jak opisano wyżej. Właściwości tej płyty były następujące:

	wytrzymałość na rozciąganie	6 MPa,
5	ściśliwość	9 %,
	powrót elastyczny	45 %,
	twardość	82° Sh,
	rozdzierność	5,5 N/mm.

Przykład II.

10 Przygotowano kompozycję o składzie w % wagowych:

	kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	
	Perbunan NT 3945	- 12,6 %,
	napełniacz włóknisty - włókno aramidowe	- 4 %,
	włókno skalne	- 10 %,
15	napełniacze – krzemionka, kreda, baryt i kaolin	- 54,5 %,
	napełniacz – talk	- 10 %,
	tlenek cynku	- 0,5 %,
	środki pomocnicze (przeciwutleniacz Flectol H i dyspergator Casiflux FG 20)	- 2 %,
20	siarka	- 0,3 %,
	przyspieszacze MBT (2-merkaptobenzotiazol),	
	TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu	- 0,6 %,
	żywica fenolowo-formaldehydowa Nowolak 7	- 5 %,
	utwardzacz - urotropina	- 0,5 %
25	oraz w stosunku do suchej masy kompozycji	
	toluenu	- 22 %
	etanolu	- 14,5 %.

Kompozycję przygotowano postępując jak w przykładzie I. Z kompozycji tej uformowano płytę postępując także jak w przykładzie I. Właściwości tej płyty były

30 następujące:

wytrzymałość na rozciąganie 6,5 MPa,

ściśliwość	8 %,
powrót elastyczny	48 %,
twardość	85° Sh,
rozdzielność	6,1 N/mm.

5     Przykład III.

Przygotowano kompozycję o następującym składzie w % wagowych:

	kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	
	EUROPRENE N338OP	- 11,5 %,
	włókna mineralne (bazaltowe, wollastonit)	- 35 %,
10	napełniacze – krzemionka, kreda, baryt i kaolin	- 40 %,
	napełniacz – talk	- 9 %,
	nanonapełniacz (Nano-Bent produkcji ZMG „Zębiec”	- 1 %,
	tlenek cynku	- 0,6 %,
	środki pomocnicze (przeciwutleniacz Flectol H,	
15	dyspergator Casiflux FG 20)	- 2 %,
	siarka	- 0,3 %,
	przyspieszacze MBT (2-merkaptobenzotiazol),	
	TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu)	- 0,6 %,
	oraz w stosunku do suchej masy kompozycji	
20	toluenu	- 20 %
	etanolu	- 14 %.

Przygotowano także kompozycje zawierające 0 %, 5 % i 10 % nanonapełniacza i talku odpowiednio 10 %, 5 % i 0 %, a także kompozycję zawierającą 15 % nanonapełniacza, 0 % talku i 5 % kaolinu

25   Kompozycje przygotowano postępując jak w przykładzie I. Z kompozycji tych uformowano płyty postępując także jak w przykładzie I.

Metodą elektronowej mikroskopii skanującej (SEM) zbadano morfologię płyty nie zawierającej nanonapełniacza (fig.1) oraz płyty zawierającej 10 % nanonapełniacza (fig.2) przy powiększeniu 2.500x i 10.000x. Okazało się, że nanocząstki są

30   zdyspergowane równomiernie w masie materiału i przyczyniają się do wyraźnej

poprawy morfologii płyty. Jest to spowodowane oddziaływaniem nanocząstek zarówno z kauczukiem jaki i napełniaczami, dzięki czemu następuje wzrost kohezji i adhezji całego układu.

Nadto zbadano odporność na rozdieranie i twardość płyt zawierających 0, 1, 5, 10 i 15 % nanonapełniacza. Wyniki przedstawiono w poniższej tablicy.

Tablica.

Zawartość nanonapełniacza [% wagowe]	Odporność na rozdieranie [N/mm]	Twardość [° Sh]
0	4,2	84
1	6,3	86
5 %	6,2	87
10 %	6,1	88
15 %	próbki zbyt kruche do badania	-

Stwierdzono, że korzystny wpływ na właściwości płyt wywiera nanonapełniacz dodany w ilości nie przekraczającej 10 % wagowych. Wprowadzenie większej ilości nanonapełniacza powoduje nierównomierny wzrost twardości płyt, a jednocześnie stają się one zbyt kruche.

RZECZNIK PATENTOWY  
  
mgr inż. Ewa Kaczur-Koczyńska