

Kompozycja elastomerowa z karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa sporządzana z karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR), przeznaczona do wytwarzania miękkich i elastycznych, gumowych lub gumowo-tkaninowych wyrobów ochronnych o podwyższonej odporności na przenikanie olejów mineralnych (*ang.: resistance to oil permeation; OPR*), i jednocześnie na działanie czynników mechanicznych, w tym bardzo istotnych odporności na ścieranie (*ang.: abrasion resistance, AR*), na przecięcie (*ang.: cutting resistance, CR*), na rozdieranie (*ang.: tearing resistance, TR*) oraz na przekłucie (*ang.: puncture resistance, PR*), przy akceptowalnej wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) oraz wydłużeniu względnym przy zerwaniu (E_b) oraz miękkości, której miarą może być naprężenie przy wydłużeniu względnym równym 100 % (S_{e100}).

Wyroby takie, np. rękawice ochronne, mogą być wytwarzane z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, co opisano w patencie USA 6031042. Wymaga to jednak stosowania napelnaczy wzmacniających, co zwiększa gęstość wulkanizatu, a zatem i masę wytwarzanych wyrobów o zadanym kształcie i objętości, pogarszając tym samym komfort ich użytkowania.

Alternatywnym elastomerem do wytwarzania takich wyrobów jest specjalistyczny, karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR), odporny m.in. na działanie niepolarnych cieczy. Znaczna zawartość wiązań podwójnych $>C=C<$ w makrocząsteczkach tego kauczuku umożliwia jego sieciowanie w sposób konwencjonalny, tj. siarką w obecności przyśpieszaczy i aktywatorów. XNBR może być także sieciowany nadtlenkami organicznymi. Nienapełnione wulkanizaty usieciowanego w ten sposób XNBR charakteryzują się jednak miernymi tylko właściwościami mechanicznymi, co opisano m.in. w pracach:

- Brown H. P.: „*Carboxylic elastomers*”, *Rubber Chemistry and Technology* 1957, vol. 30, 1347-1360;
- Zakharov N. D.: „*Vulcanization of carboxylic rubber*”, *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, vol. 36, 568-574.

Obecność bocznych, polarnych i jonogennych grup karboksylowych w XNBR umożliwia jego sieciowanie tlenkami lub solami metali di- lub poliwalencyjnych o zróżnicowanej budowie, co opisano m.in. w patentach USA 4952634 A, 20030181558 A1 oraz 6828385 B2. Wytworzone w ten sposób wulkanizaty, nawet bez stosowania napełniaczy wzmacniających, charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i podobne) niż XNBR usieciowany nadtlenkami lub siarką w obecności przyspieszaczy. Z punktu widzenia podstawowych właściwości mechanicznych (twardość, odkształcalność, wytrzymałość, sztywność) najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się sieciując XNBR zespołem hybrydowym, z jednoczesnym zastosowaniem siarki, przyspieszacza, aktywatora i odpowiednio dobranego związku, zwykle tlenku lub wodorotlenku metalu di- lub poliwalencyjnego. Prowadzi to do utworzenia sieci przestrzennej zawierającej kowalencyjne, siarczkowe mostki poprzeczne ($>C-S_{x(x \geq 1)}-C<$), jonowe węzły sieci $\sim CO-O^{(-)(+)Me^{(+)(-)}O-OC\sim$), powstające w wyniku zobojętnienia bocznych grup karboksylowych związkiem metalu oraz klastery jonowe, tworzące się w wyniku agregacji ugrupowań jonowych. Opisano to m.in. w pracy:

- Koziół M., Rzymski W. M., Maćkowska A.: „*Effect of type and curing conditions on the properties of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber*”: *e-Polymers* 2006, P_011

oraz w patencie EP 2471855 A2.

Taka struktura sieci przestrzennej, obok jej gęstości, jest istotnym czynnikiem współokreślającym podstawowe oraz specjalistyczne właściwości mechaniczne uzyskiwanych wulkanizatów i wytwarzanych gotowych wyrobów gumowych.

Kompozycje elastomerowe z karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego są przeważnie sieciowane tlenkami metali dwuwartościowych, najczęściej tlenkiem cynku, stosowanym w znacznej ilości, nawet do 30 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku. W dalszym tekście cz. wag. oznacza zawartość danego składnika na 100 cz. wag. kauczuku. Stopień usieciowania XNBR w znaczący sposób zależy od powierzchni właściwej, rozmiarów i morfologii cząstek ZnO, bowiem zastosowanie tylko 3 cz. wag. nanometrycznego ZnO (cząstki typu *snowflakes*) o powierzchni właściwej 24,4 m²/g prowadzi do uzyskania wulkanizatów o znacznie większej wytrzymałości na rozciąganie ($TS_b \sim 40 \text{ MPa}$) niż w przypadku

usieciowania XNBR 8 cz. wag. standardowego ZnO o mikroskopowych wymiarach cząstek, co opisano w pracy: Przybyszewska M., Zaborski M.: The effect of zinc oxide nanoparticles morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer, eXPRESS Polymer Letter 2009, vol. 3(9), 542 – 552.

Zgodnie z Dyrektywą Komisji Europejskiej 2003/105/EC tlenek cynku stosowany w mieszankach elastomerowych w ilości powyżej 2,5 % traktowany jest jako wysoce toksyczny dla ekosystemów wodnych. Stąd też istotne jest ograniczenie jego zawartości w mieszankach kauczukowych oraz stosowanie związków innych niż cynk metali jako substancji sieciujących XNBR, co było jedną z przesłanek wykonanych badań.

Jako napelniacze XNBR stosuje się najczęściej sadzę, kredę i/lub krzemionkę, wprowadzane do mieszanek w ilości nawet 30 i więcej cz. wag. Zwiększają one gęstość wulkanizatu, a zatem i masę wytworzonego wyrobu o zadanej objętości.

W patencie PL 210461 B1 oraz w pracy Przybyszewska M., Zaborski M.: The effect of zinc oxide nanoparticles morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer, eXPRESS Polymer Letter 2009, vol. 3(9), 542 – 552. opisano sieciowanie XNBR przy zastosowaniu nanometrycznego ZnO (3 – 8 cz. wag.) o różnej morfologii (*wiskersy*, *snowflakes*, lub cząstki sferyczne) i powierzchni właściwej 15 – 50 m²/g, w obecności lub bez bromku didodecyldimetyloamoniowego. Część wytworzonych wulkanizatów zawierających nanometryczny ZnO (cząstki *snowflakes*) charakteryzowała się nawet 7-krotnie większą wytrzymałością na rozciąganie niż XNBR usieciowany 3 – 8 cz. wag. mikrometrycznego ZnO. W patencie PL 214321 oraz w publikacji Laskowska A., Zaborski M., Boiteux G., Gain O., Marzec A., Maniukiewicz W.: Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminium layered double hydroxide (hydrotalcite)[®], eXPRESS Polymer Letters 2014, 8(6), 374-386 opisano wulkanizaty XNBR usieciowanego 5 cz. wag. ZnO lub 2,5 ÷ 30 cz. wag. hydrotalkitu, a także usieciowanego 5 cz. wag. ZnO w obecności 10 ÷ 70 cz. wag. hydrotalkitu (napelniacza warstwowego), przeznaczone na wyroby gumowe o podwyższonej wytrzymałości i odporności na działanie cieczy organicznych. Wulkanizaty zawierające 10 ÷ 70 cz. wag. hydrotalkitu charakteryzowały się

wytrzymałością na rozciąganie $TS_b = 19,7 \div 30,8$ MPa, podwyższoną odpornością na rozdzielanie oraz obniżonym pęcznieniem w cieczach organicznych.

W patentach PL 213 411 B1 i PL 219 209 B1 opisano sieciowanie XNBR zespołem złożonym z tlenku cynku i siarki (odpowiednio 5,0 cz. wag. i 2,5 cz. wag), napełnionego keratyną, pozyskiwaną z procesu hydrolizy odpadowych białek zwierzęcych, np. podczas odwłazszania skór bydłych. Wulkanizaty wg w/w opisu cechowała zwiększona wytrzymałość na rozciąganie, wynosząca do 14,4 MPa.

Zastosowanie nanoskopowego, warstwowego montmorylonitu (7 cz. wag.) w mieszankach XNBR sieciowanego MgO umożliwia wytwarzanie wulkanizatów o zwiększonej wytrzymałości i ulepszonych, innych cechach mechanicznych, co opisano w pracy: Ibarra L., Rodriguez A., Mora I: Ionic nanocomposites based on XNBR-OMg filled with layered nanoclays, European Polymer Journal 2007, vol. 43, 753 – 761.

W przypadku wulkanizatów wytwarzanych z lateksu XNBR zalecane jest stosowanie do 2 cz. wag. niemodyfikowanego lub modyfikowanego tlenku grafenu oraz nadtlenu kumylu jako substancji sieciującej, opisane w pracy: Kang K., Zuo K., Wang Z., Zhang L., Liu L., Guo B.: Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance, Composites Science and Technology, 2014, vol. 92, 1 - 8 oraz w patencie CN 102786726 (B).

Do sieciowania XNBR w mieszankach lateksowych patent PL 219209 B1 zaleca stosowanie 1,5 cz. wag. siarki w obecności MgO lub ZnO oraz ultraprzyśpieszacza jako zespołu sieciującego. Elastyczne błony uzyskiwane z takich mieszanek, zawierających 5 \div 10 cz. wag. modyfikowanego, glinokrzemianowego nanonapełniacza płytkowego, po koagulacji mieszanki, jej wysuszeniu i wulkanizacji, spełniają wszystkie wymagania stawiane materiałom na rękawice ochronne, w tym najwyższej, 6 klasy odporności na przenikanie olejów mineralnych zgodnie z PN-EN 374-1:2005 (odpowiednio: 10, 30, 60, 120, 240 i 480 min dla klasy od 1. do 6.); 1. klasy odporności na rozdzielanie ($TR = 10,9$ N; odpowiednio: 10, 25, 50 i 75 N dla klasy od 1 do 4); 3. klasy odporności na ścieranie ($AR = 8000$ cykli; odpowiednio: 100, 500, 2000 i 8000 cykli dla klasy od 1 do 4); 1 klasy odporności na przekłucie ($PR = 31,9$ N; odpowiednio: 20, 60, 100 i 150 N dla klasy od 1 do 4) i 1. klasy

odporności na przecięcie ($CR = 1,3$; odpowiednio: wskaźnik 1,2 ; 2,5; 5,0; 10,0 i 20,0 dla klasy od 1 do 5), oznaczonych zgodnie z PN-EN 388:2006.

W pracach poświęconych sieciowaniu XNBR w mieszankach kauczukowych lub lateksowych, za wyjątkiem patentu PL 219 209 B1, poza omówieniem podstawowych właściwości mechanicznych, tj. naprężenia przy określonym wydłużeniu względnym (np. 100 %), wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu, nie analizowano jednak wielu innych właściwości mechanicznych, w tym odporności na ścieranie (AR), rozdzieranie (TR), przekłucie (PR) i przecięcie (CR), bardzo istotnych z punktu widzenia kompleksu właściwości mechanicznych stawianych materiałom stosowanym do wytwarzania elastycznych wyrobów ochronnych, a ponadto nie badano wpływu jednoczesnego zastosowania dwóch nanonapełniaczy o odmiennej budowie chemicznej na właściwości wulkanizatów XNBR.

Kompozycja elastomerowa przeznaczona do wytwarzania elastycznych gumowych lub gumowo-tkaninowych wyrobów ochronnych o podwyższonej odporności na przenikanie olejów mineralnych, oznaczanej zgodnie z PN-EN 374-1: 2005 oraz jednocześnie na działanie czynników mechanicznych: ścieranie, przecięcie, przekłucie i rozdzieranie, oznaczanych zgodnie z PN-EN 388:2006, ma postać mieszanki zawierającej karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, o zawartości związanego nitrylu kwasu akrylowego 25 ÷ 35 % wagowych oraz nie mniej niż 5 % wagowych związanego, nienasyconego kwasu organicznego, hybrydowy zespół sieciujący złożony z siarki w ilości od 1,05 do 1,8 cz. wagowych, tlenku magnezu w ilości od 1,75 do 3,0 cz. wagowych i ultraprzyspieszacza w ilości od 0,96 do 1,65 cz. wagowych, korzystnie dietyloditiokarbaminian cynku, nieplamiący przeciwutleniacz w ilości od 0,5 do 0,7 cz. wagowych, korzystnie 2,2'-metyleno-bis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezol, dyspergator w ilości od 1,5 do 2,5 cz. wagowych, korzystnie kwas stearynowy oraz od 1,0 do 4,0 cz. wagowych nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych a mianowicie bentonitu zmodyfikowanego chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym, charakteryzującego się odległością międzyplótkową $> 15 \cdot 10^{-10}$ m, przy czym cz. wagowe danego składnika oznaczają jego ilość na 100 cz. wag. kauczuku. Kompozycja może zawierać 2 rodzaje

nanonapełniaczy: nanonapełniacz z grupy glinokrzemianów warstwowych a mianowicie ww. bentonit zmodyfikowany chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym i nanonapełniacz z grupy nanonapełniaczy węglowych a mianowicie tlenek grafenu funkcjonalizowany grupami karboksylowymi, w ilości od 1,0 do 2,0 cz. wagowych, otrzymywany w drodze funkcjonalizacji kwasem cytrynowym tlenku grafenu, syntezowanego metodą Hummersa z grafitu płatkowego, charakteryzującego się dużymi płatkami: 95 % > 180 μm (+ 180 mesh), w tym 60 % > 300 μm (+ 50 mesh).

Istotę wynalazku ilustrują poniższe przykłady, nieograniczające jego zakresu.

Przykład 1

Sporządzono mieszankę kauczukową o składzie (cz. wag.):

Karboksylowany kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy (marki Krynac X 7.50)	100
Tlenek magnezu (substancja sieciująca)	1,75 - 3,0
Siarka (substancja sieciująca)	1,05÷1,8
Dietyloditiokarbaminian cynku (ultraprzyspieszacz)	0,96÷1,65
Kwas stearynowy (dyspergator)	1,5÷2,5
2,2'-metyleno-bis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezol (przeciwutleniacz)	0,5÷0,7

wprowadzając do niej 3,0 cz. wagowe nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit) zmodyfikowanego chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym.

Mieszankę kauczukową sporządzano metodą konwencjonalną za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców 100*200 mm, przy temperaturze walców od 20 do 25°C i frykcji 1:1,1. Mieszanie odbywało się w czasie potrzebnym do wymieszania i zdyspergowania wszystkich składników w matrycy kauczukowej, i trwało od 8 do 12 min. Sporządzone mieszanki przechowywano w temperaturze pokojowej.

Mieszankę kauczukową zwulkanizowano w $T = 433 \text{ K}$, w formach metalowych, ściskanych między płytami hydraulicznej prasy laboratoryjnej, w czasie ok. 30 min.

Wytworzono płytki wulkanizatów o grubości $0,35 \pm 0,45$ mm, przeznaczone do wykonania oznaczeń odporności na przenikanie oleju, ścieranie, przecięcie, rozdzieranie i przekłucie oraz o grubości 1 mm do wykonania pozostałych oznaczeń (wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu TS_b , naprężenie przy wydłużeniu 100 % Se_{100} , wydłużenie względne przy zerwaniu E_b).

Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $Se_{100} = 1,5 \pm 1,6$ MPa, $TS_b = 23,9 \pm 29,3$ MPa, $E_b > 700$ %, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebicia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4. klasą odporności na ścieranie ($> 8 000$ cykli ścierania), 2. klasą odporności na przekłucie (> 60 N) oraz 1. klasą odporności na rozdzieranie (> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie > 1.2).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Przykład 2

Sporządzono mieszankę kauczukową jak w przykładzie 1., wprowadzając do niej 2 cz. wag. nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit modyfikowanego jak w przykładzie 1 oraz 1,0 cz. wag. nanonapełniacza z grupy nanonapełniaczy węglowych - tlenku grafenu o powierzchni zmodyfikowanej grupami karboksylowymi w następujący sposób: do 5 g grafitu płatkowego (Asbury Carbons, grafit o dużych płatkach: 95% > 180 μm (+180 mesh) w tym 60% > 300 μm (+50 mesh)) dodano 125 ml H_2SO_4 oraz 2,75 g NaNO_3 . Następnie dodawano porcjami KMnO_4 (utleniacz) w ilości 15 g, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 5°C . Proces prowadzono przy ciągłym mieszaniu reagentów. W kolejnym kroku mieszaninę ogrzano do temp. 35°C i mieszając pozostawiono ją w tej temperaturze kilkanaście godzin, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzano do 95°C i warunki te utrzymywano przez 15 min. Aby zakończyć reakcję, dodano wodę dejonizowaną oraz 5 ml H_2O_2 i przemyto produkt 3-proc. roztworem HCl w celu pozbycia się jonów siarczanowych. Następnie utleniony grafit oczyszczano za pomocą filtracji, a następnie poddano eksfoliacji za pomocą sondy ultradźwiękowej

(sonikator 500W; 5 min.; amplituda 75%). Oczyszczony tlenek grafenu GO rozcieńczono wodą do stężenia 2 mg/ml.

Funkcjonalizacja GO kwasem cytrynowym - produkt z grupami COOH

Proces jest prowadzony w czasie od 12 h do 24 h w zakresie temperatur od 120 °C do 180° C w autoklawie. Kwas karboksylowy stosuje się w stosunku molowym do tlenku grafenu w zakresie od 2:1 do 5:1. Otrzymany materiał grafenowy poddaje się oczyszczaniu poprzez filtrację do pH=7, a następnie suszeniu sublimacyjnemu w liofilizatorze.

Zastosowany tlenek grafenu jest produktem otrzymywanym w drodze funkcjonalizacji kwasem cytrynowym eksfoliowanego tlenku grafenu, syntezowanego metodą Hummersa, z ekspandowanego naturalnego grafitu płatkowego, interkalowanego kwasami. Charakteryzuje się on dużymi płatkami: 95 % > 180µm (+180 mesh), w tym 60 % > 300 µm (+50 mesh).

Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $S_{e100} = 2,1$ MPa, $TS_b = 30,6$ MPa, $E_b > 700$ %, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebicia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4 klasą odporności na ścieranie (> 8 000 cykli ścierania), 2. klasą odporności na przekłucie (> 60 N) oraz 1. klasą odporności na rozdzieranie (> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie > 1.2).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Przykład 3

Sporządzono mieszankę kauczukową jak w przykładzie 1., wprowadzając do niej 2 cz. wag. nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit) zmodyfikowanego jak w przykładzie 1 oraz 2,0 cz. wag. nanonapełniacza z grupy nanonapełniaczy węglowych - tlenku grafenu o powierzchni zmodyfikowanej grupami karboksylowymi (jak w przykładzie 2.). Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $S_{e100} = 2,4$ MPa, $TS_b = 33,7$ MPa, $E_b > 700$ %, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebicia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4. klasą odporności na ścieranie (> 8 000 cykli ścierania), 2. lub 1. klasą odporności na przekłucie

(odpowiednio > 60 N, 20 N) oraz 1. klasą odporności na rozdieranie(> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie > 1.2).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.