

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie. Wulkanizaty z tej kompozycji znajdują zastosowanie na wyroby gumowe o przeznaczeniu specjalnym lub specjalistycznym, pracujące pod dużymi obciążeniami, w środowisku o podwyższonym ryzyku wystąpienia pożaru.

Kauczuk chloroprenowy (CR) jest elastomerem specjalnym, stosowanym do produkcji między innymi uszczelek, odzieży ochronnej, amortyzatorów czy też elementów posadowień mostów. Ponadto, nieusieciowany kauczuk chloroprenowy stosowany jest do produkcji klejów, co wynika z jego dużej podatności do krystalizacji. Wulkanizaty tego kauczuku cechują się dobrą odpornością na czynniki środowiskowe oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jest to związane z podatnością do krystalizacji kauczuku chloroprenowego. Ponadto standardowe wulkanizaty kauczuku chloroprenowego są zwykle odporne na starzenie, co wynika z obecności elektroujemnego atomu chloru przy wiązaniach podwójnych w łańcuchu elastomeru. Zawartość chloru powoduje również, że wyroby z kauczuku chloroprenowego mają zmniejszoną palność. Wartość indeksu tlenowego (OI), będącego podstawowym oznaczeniem odporności materiałów gumowych na palenie, dla wulkanizatów kauczuku chloroprenowego wynosi 26%, co pozwala na sklasyfikowanie ich do produktów trudnopalnych.

Kauczuk chloroprenowy sieciuje się w konwencjonalny sposób za pomocą tlenku cynku (ZnO) w obecności tlenku magnezu (MgO), co opisano między innymi w czasopiśmie „*Rubber Chemistry and Technology*”, 1986, 59, 722-739. Standardowy zespół sieciujący składa się z 5 części wagowych tlenku cynku i 4 części wagowych tlenku magnezu, co zostało opisane w podręczniku „*Chemia elastomerów*”, WNT, Warszawa, 1976, 345. Obecnie ogranicza się stosowanie ZnO ze względu na jego szkodliwe działanie na organizmy wodne. Ponadto, wykorzystanie ZnO może prowadzić do podwulkanizacji. Przyspieszaczem stosowanym w takim układzie jest

etylenotiomocznik. Jednakże jego zastosowanie powoduje pogorszenie odporności na starzenie wulkanizatów, a samej substancji przypisywana jest toksyczność.

W czasopiśmie „*Journal of Applied Polymer Science*”, 2004, 91, 1913-1919, opisano zastosowanie dwóch disiarczzków tiofosforylu jako substancji sieciujących kauczuk chloroprenowy. Disiarczki tiofosforylu, które oprócz funkcji sieciującej, mogą również pełnić rolę przyspieszaczy, pozwalają na uzyskanie wulkanizatów o dobrych właściwościach mechanicznych. Niedogodnością stosowania tych disiarczków jest długi czas wulkanizacji kompozycji z ich udziałem.

Z opisu patentowego PL 216835 znane jest sieciowanie kauczuku chloroprenowego w drodze ogrzewania tego kauczuku z tlenkiem żelaza(III) (Fe_2O_3) lub tlenkiem żelaza(II,III) (Fe_3O_4) oraz zmiękcaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie, w temperaturze ≥ 423 K. Stosuje się napełniacze aktywne lub bierne, korzystnie o obojętnym lub lekko kwaśnym charakterze. Niedogodnością wulkanizatów wytworzonych z wykorzystaniem tlenków żelaza jest duża sztywność oraz niewielka odporność na starzenie.

Do sieciowania kauczuku chloroprenowego stosuje się także tlenki miedzi, to jest tlenek miedzi(I) (Cu_2O) lub tlenek miedzi(II) (CuO) – opis patentowy PL 231597. Sposób sieciowania kauczuku chloroprenowego ujawniony w tym opisie polega na ogrzewaniu tego kauczuku z tlenkiem miedzi oraz ze zmiękcaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie w temperaturze >423 . Stosuje się napełniacz aktywny w postaci krzemionki w ilości nie mniejszej niż 10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Niedogodnością wulkanizatów otrzymanych z kompozycji zawierających tlenki miedzi jest niewielka odporność na starzenie oraz długi czas ich wulkanizacji.

Z opisu patentowego PL 215569 znany jest sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych, w drodze ogrzewania tych kauczuków z tlenkiem cyny (II) (SnO), użytej w ilości 1-5, korzystnie 1-2, części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz ze zmiękcaczem i ewentualnie napełniaczem, w prasie w temperaturze > 423 K. 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. Wulkanizaty otrzymane z kompozycji zawierających tlenek cyny charakteryzują się mniejszym

stopniem usieciowania niż wulkanizaty otrzymane z mieszanek konwencjonalnych zawierających tlenek cynku.

Niniejszy wynalazek rozwiązuje problem polepszenia właściwości mechanicznych oraz zwiększenia odporności na palenie wulkanizatów otrzymywanych na drodze
5 sieciowania kauczuku chloroprenowego z udziałem tlenku metalu jako środka sieciującego.

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z kauczuku chloroprenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, na drodze ogrzewania tego kauczuku z tlenkiem metalu i zmiękcaczem
10 oraz ewentualnie napełniaczem, w temperaturze 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek srebra(I) (Ag_2O) w ilości 1-5, korzystnie 2,5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku chloroprenowego. Jako napełniacz stosuje się korzystnie krzemionkę strącaną, kaolin lub talk w ilości 30 części wago-
15 wych na 100 części wagowych kauczuku. Jako zmiękczacze stosuje się korzystnie kwas stearynowy w ilości 1 części wagowej na 100 części wagowych kauczuku. Szybkość i postęp sieciowania sposobem według wynalazku reguluje się zmieniając ilość wprowadzonego tlenku metalu.

Wulkanizaty z kompozycji otrzymanej sposobem według wynalazku charaktery-
20 zują się wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu o 15% większą w porównaniu z wytrzymałością na rozciąganie wulkanizatów otrzymanych z kompozycji kauczuku chloroprenowego zawierających standardowy układ sieciujący tj. mieszaninę tlenku cynku oraz tlenku magnezu, oraz wartością wskaźnika tlenowego klasyfikującą je jako materiały niepalne i samogasnące. Zastosowanie tlenku srebra(I) pozwala
25 zmniejszyć ilość wprowadzanej substancji sieciującej, co przyczynia się do wytworzenia kompozycji bezpiecznych środowiskowo. Ponadto dzięki zawartości tlenku srebra(I) wykazują zwiększoną odporność na działanie mikroorganizmów.

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

30 Przykład I.

Przygotowano mieszanki zawierające 100 części wagowych kauczuku chloroprenowego (CR) marki Baypren®216, 1 część kwasu stearynowego i odpowiednio

1, 2, 2,5, 3, 4 lub 5 części tlenku srebra(I) (Ag_2O). Mieszanki kauczukowe prasowano pod ciśnieniem w prasie i ogrzewano w temperaturze 433 K przez 30 minut. Ogrzewane w ten sposób mieszaniny charakteryzowały się właściwościami zależnymi od ilości zastosowanego tlenku metalu.

- 5 Usieciowane wulkanizaty, otrzymane po ogrzewania przygotowanych mieszanek charakteryzowały się: naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}) równym od 1,16 do 3,17 MPa, wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) równą od 9,4 do 14,9 MPa oraz objętościowym pęcznieniem równowagowym w toluenie (Q_v^T) równym od 4,15 do 20,44 ml/ml. Stopień usieciowania (α_c) wulkanizatów był równy od 0,05 do 0,24. Indeks tlenowy (OI) będący miarą odporności wulkanizatów na palenie był równy od 34,2 do ponad 37,5%, a czas ich spalania w powietrzu nie przekroczył 5 s, co pozwoliło sklasyfikować wytworzone materiały jako niepalne i samogasnące.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 1.

- 15 Tablica 1.

CR [części wagowe]	100	100	100	100	100	100
kwasy stearynowe [części wagowe]	1	1	1	1	1	1
Ag_2O [części wagowe]	1	2	2,5	3	4	5
OI [%]	34,2	36,0	37,0	37,5	>37,5	>37,5
S_{e100} [MPa]	1,16±0,02	1,25±0,09	1,16±0,03	1,21±0,04	1,32±0,09	1,19±0,02
S_{e200} [MPa]	1,36±0,01	1,68±0,14	1,48±0,05	1,73±0,12	2,02±0,22	1,75±0,05
S_{e300} [MPa]	1,70±0,06	2,37±0,17	2,01±0,08	2,59±0,28	3,17±0,44	2,65±0,10
TS_b [MPa]	9,4±0,5	13,9±1,4	14,9±0,4	14,6±1,5	12,5±0,2	12,5±1,3
Q_v^T [ml/ml]	20,44±0,53	7,52±0,16	6,34±0,22	5,77±0,05	4,59±0,11	4,15±0,02
α_c [-]	0,05	0,13	0,16	0,17	0,22	0,24

Otrzymane wulkanizaty charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi i znaczącym stopniem usieciowania. Zastosowanie tlenku srebra(I) w podanej

ilości umożliwiło zmniejszenie ilości wprowadzanych substancji sieciujących, co powoduje obniżenie kosztów wytworzenia materiału. Stopień usieciowania wulkanizatów zawierających tlenek srebra(I) w ilości co najmniej 2 części wagowych jest większy niż dla kauczuku chloroprenowego usieciowanego konwencjonalnym zespo-
5 łem sieciującym. Przekłada się to na właściwości wulkanizatów CR zawierających Ag_2O , które są lepsze niż właściwości konwencjonalnie usieciowanego kauczuku chloroprenowego. Stopień usieciowania wulkanizatów kauczuku chloroprenowego zawierających standardową mieszaninę tlenku cynku i tlenku magnezu jest równy 0,15, zaś wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu jest równa 13,1 MPa.

10 Przykład II.

Przygotowano mieszankę kauczukową zawierającą CR marki Baypren®216, 2,5 części Ag_2O , 1 część kwasu stearynowego oraz 30 części krzemionki strącanej Arsil, technicznego kaolinu lub talku KCNAP-400. Kompozycję prasowano pod ciśnieniem w prasie i ogrzewano w temperaturze 433 K przez 30 minut.

15 Stwierdzono, że wulkanizaty otrzymane po ogrzewania przygotowanych mieszanek charakteryzowały się wartością wskaźnika tlenowego (OI) większą niż 37,5% oraz czasem spalania w powietrzu poniżej 5 s, co klasyfikowało je jako niepalne i samogasnące. Nadto charakteryzowały się S_{e100} - S_{e300} równym od 1,78 do 9,94 MPa, TS_b równą od 5,9 do 19,9 MPa, E_b równym od 277 do 554%, Q_v^T równym od 2,08 do
20 2,34 ml/ml oraz stopniem usieciowania (α_c) równym od 0,43 do 0,48.

Właściwości otrzymanych wulkanizatów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2.

CR [części wagowe]	100	100	100
kwasy stearynowy [części wagowe]	1	1	1
Ag ₂ O [części wagowe]	2,5	2,5	2,5
krzemionka [części wagowe]	30	-	-
kaolin [części wagowe]	-	30	-
talk [części wagowe]	-	-	30
OI [%]	>37,5	>37,5	>37,5
S _{e100} [MPa]	2,89±0,13	2,35±0,11	1,78±0,08
S _{e200} [MPa]	6,02±0,24	3,68±0,23	3,02±0,20
S _{e300} [MPa]	9,94±1,14	7,80±0,62	-
TS _b [MPa]	19,9±1,6	16,2±1,0	5,9±2,4
E _b [%]	554±166	374±11	277±42
Q _v ^T [ml/ml]	2,34±0,13	2,22±0,13	2,08±0,13
α _c [-]	0,43	0,45	0,48