

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237046**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426897**

(22) Data zgłoszenia: **06.09.2018**

(51) Int.Cl.
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

(54) **Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na biokompozyty o polepszonych oddziaływaniach międzyfazowych napelniaz-matryca elastomerowa i napelniaz-napelniaz**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARCIN MASŁOWSKI, Łódź, PL
JUSTYNA MIEDZIANOWSKA, Domaniewice, PL
KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 237046 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na biokompozyty o polepszonych oddziaływaniach międzyfazowych napelniaz-matryca elastomerowa i napelniaz-napelniaz.

Z opisu zgłoszenia wynalazku PL419627 jest znana kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, zawierająca kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący o składzie 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierająca napelniaz w postaci słomy owsianej, żytniej lub pszenżytniej, rozdrobnionych mechanicznie w rozdrabniaczu sitowym, w mikserze lub w młynku kulowym, w ilości od 10 do 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

W opisie zgłoszenia wynalazku PL419773 ujawniono kompozycję elastomerową z kauczuku naturalnego, przeznaczoną na wyroby o polepszonych właściwościach barierowych, zawierającą kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący o składzie 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku oraz jako napelniaz słomę jęczmienną, kukurydzianą lub pszeniczną, rozdrobnione mechanicznie w rozdrabniaczu sitowym, w mikserze lub w młynku kulowym, w ilości od 10 do 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN105623015 A znany jest biokompozyt o zwiększonej odporności cieplnej, ścieralności oraz odporności na starzenie termiczne, na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego z dodatkiem innych elastomerów, między innymi kauczuku naturalnego, oraz z dodatkami nieorganicznymi i rozdrobnionym drewnem słomy bez łyka czyli włókien.

Istotną wadą materiałów lignocelulozowych, do których należy słoma, związaną z ich przydatnością do wytwarzania biokompozytów elastomerowych jest ich polarny charakter, utrudniający oddziaływania na granicy faz z niepolarnym ośrodkiem elastomerowym. Słaba adhezja może skutkować nieefektywnym przenoszeniem naprężeń pomiędzy napelniazem i matrycą polimerową, co negatywnie wpływa na właściwości użytkowe uzyskanych biokompozytów. W celu zmniejszenia hydrofilowości i polepszenia oddziaływań napelniaz-polimer, a także w celu poprawy właściwości kompozytów, zmieloną słomę poddaje się obróbce chemicznej.

Z czasopisma Express Polymer Letters., 2008, 2(6), s. 413–422 znany jest sposób modyfikacji włókien naturalnych – lnu lub sizalu poprzez acetylację, natomiast w czasopiśmie International Journal of Textile Science 2013,1(6), s. 101–105 ujawniono sposób modyfikacji włókien lnu lub sizalu przy użyciu nadtlenków organicznych. Badania nad zastosowaniem tak zmodyfikowanych włókien prowadzono na tworzywach termoplastycznych, które różnią się od elastomerów (kauczuków) między innymi metodami przetwórstwa, przygotowania próbek oraz doбором warunków wytwarzania kompozytów. Te natomiast wpływają na odmienne zdolności dyspersyjne, morfologię, a w konsekwencji na oddziaływanie napelniaz-napelniaz oraz napelniaz-polimer. Co więcej tworzywa termoplastyczne i kauczuki wykazują różne właściwości fizykochemiczne.

Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na biokompozyty o polepszonych oddziaływaniach międzyfazowych napelniaz-matryca elastomerowa i napelniaz-napelniaz, zawierająca kauczuk naturalny, siarkowy zespół sieciujący o składzie 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierająca napelniaz lignocelulozowy, **według wynalazku** jako napelniaz lignocelulozowy zawiera słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez acetylację lub działanie nadtlenkami organicznymi, w ilości 10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez acetylację zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 10% roztworu bezwodnika octowego w toluenie w temperaturze 80°C w czasie 2 godziny lub 10% roztworu bezwodnika maleinowego w acetonie w temperaturze 60°C w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy. Jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez działanie nadtlenkami organicznymi zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 6% roztworu nadtlenku dikumylu w temperaturze pokojowej

w czasie 2 godziny lub 6% roztworu nadtlenu benzoilu w acetonie w temperaturze pokojowej w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy. Na 100 g słomy po premodyfikacji stosuje się 1 litr 10% roztworu bezwodnika octowego w toluenie, 1 litr 10% roztworu bezwodnika maleinowego w acetonie, 1 litr 6% roztworu nadtlenu dikumylu w acetonie i 1 litr 6% roztworu nadtlenu benzoilu w acetonie.

Biokompozyty wytworzone z kompozycji według wynalazku charakteryzują się wzrostem oddziaływań napełniacz (słoma)-matryca elastomerowa oraz napełniacz-napełniacz (słoma-słoma).

Potwierdzeniem zwiększonej zdolności oddziaływań napełniacz-matryca elastomerowa są uzyskane wyniki efektu Payne'a ($\Delta G'$), czyli spadku modułu elastyczności G' w funkcji amplitudy odkształcenia ścinającego na skutek niszczeniem struktury napełniacza, tzw. „sieci” w elastomerze podczas dynamicznego odkształcenia. Im większy spadek wartości $\Delta G'$, tym bardziej rozwinięta struktura napełniacza w elastomerze. Liczbową miarą oddziaływań elastomer-napełniacz jest współczynnik A, wyrażony za pomocą równania:

$$A = \left(\frac{1}{1 - V_f} \right) \cdot \left(\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_r} \right) - 1$$

w którym oznaczają V_f – zawartość napełniacza (0.1), $\tan \delta_c$ – maksimum piku $\tan \delta$ dla próbki napełnionego elastomeru, $\tan \delta_r$ – maksimum piku $\tan \delta$ dla próbki nienapełnionego elastomeru (próbki referencyjnej). Wysokość i położenie piku $\tan \delta$ wyznaczonego podczas analizy dynamiczno-mechanicznej określają właściwości oraz strukturę biokompozytu elastomerowego. Parametrami wywierającymi główny wpływ na wartość $\tan \delta$ jest rozmieszczenie włókien, koncentracja przyłożonych naprężeń, rozpraszanie energii lepkosprężystej, a także oddziaływania napełniacza z ośrodkiem elastomerowym. Wysokość piku $\tan \delta$ może być pośrednio miarą zmniejszenia ruchliwości molekularnej łańcuchów elastomerowych wokół powierzchni włókna, co pozwala na określenie stopnia adhezji międzyfazowej między napełniaczem i elastomerem. Niska wartość współczynnika A oznacza mocne oddziaływania międzyfazowe między elastomerem i cząstkami napełniacza. Zastosowane modyfikacje słomy przyczyniają się do zwiększenia interakcji na granicy faz elastomer-słoma. Wzrost adhezji słomy do matrycy elastomerowej jest spowodowany lepszą dyspersją i większą aktywnością powierzchni napełniacza. Poprawa oddziaływań międzyfazowych w biokompozycie doprowadza do powstania dodatkowych węzłów sieci, co w rezultacie pozwala na bardziej efektywne przenoszenie obciążeń. Skutkiem tego obserwuje się wzrost gęstości usieciowania biokompozytów napełnionych modyfikowanym napełniaczem.

Wynikiem zwiększonej adhezji oraz poprawy oddziaływań międzyfazowych napełniacz-napełniacz w biokompozytach wytworzonych z kompozycji według wynalazku jest poprawa ich właściwości mechanicznych, tj. wytrzymałości na rozdieranie i rozciąganie oraz współczynnika tłumienia w porównaniu z biokompozytami otrzymanymi z kompozycji elastomerowej zawierającej słomę nie poddaną obróbce chemicznej. Biokompozyty wytworzone z kompozycji według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle instalacyjnym, motoryzacyjnym, AGD, elektromaszynowym i telekomunikacyjnym, budowlanym oraz transporcie jako uszczelnienia, części amortyzatorów, tłumiki drgań, elementy konstrukcyjne czy materiały ochronne.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia wykres ilustrujący wytrzymałość na rozdieranie F_{mit} otrzymanych w przykładach I–IV, fig. 2 wytrzymałość na rozciąganie TS biokompozytów otrzymanych w przykładach I–IV, zaś fig. 3 – współczynnik tłumienia względnego T_{tw} biokompozytów otrzymanych w przykładach I–IV.

P r z y k ł a d I

Słomę rozdrobniono przy pomocy młynka kulowego na proszek. Następnie zalano 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) stosując 1 litr NaOH na 100 g słomy, całość wymieszano i pozostawiono na dwie godziny w temperaturze pokojowej, po czym odsączono osad, który przemyto wodą do uzyskania obojętnego odczynu. Po wysuszeniu osadu przeprowadzono modyfikację słomy za pomocą nadtlenu benzoilu. W tym celu zalkalizowaną słomę zalano 6% roztworem nadtlenu benzoilu w acetonie stosując 1 litr roztworu nadtlenu na 100 g słomy, wymieszano i pozostawiono na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie odsączony osad przemyto wodą do odczynu obojętnego i wysuszono do stałej masy w temperaturze 70°C. Tak zmodyfikowaną słomę użyto do sporządzenia kompozycji elastomerowej.

Przygotowano kompozycję elastomerową o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	– 100 części
słoma zbożowa modyfikowana nadtlaniem benzoilu	– 10 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
stearyna	– 1 część,
tlenek cynku	– 5 części,
siarka	– 2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 15 minut, po czym dokonano analizy dynamiczno-mechanicznej otrzymanego biokompozytu celem wyznaczenia efektu Payne'a ($\Delta G'$) oraz współczynnika A będącego liczbową miarą oddziaływań elastomer-napełniacz, określono gęstość usieciowania metodą pęcznienia równowagowego (γ_e) parametry te podano w tablicach 1, 2 i 3. Oceniono także właściwości mechaniczne biokompozytu, tj. wytrzymałość na rozciąganie (TS), wytrzymałość na rozdieranie, tj. średnią siłę potrzebną do rozdarcia biokompozytów (F_{mit}), zbadano również tłumienie względne biokompozytu w warunkach naprężeń ściskających, tj. współczynnik tłumienia względnego (T_{tw}) – parametry te zilustrowano na wykresach przedstawionych na fig. 1–3 rysunku.

Równocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	– 100 części,
słoma zbożowa niemodyfikowana	– 10 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
stearyna	– 1 część,
tlenek cynku	– 5 części,
siarka	– 2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 15 minut i dokonano analizy właściwości otrzymanego biokompozytu jak opisano powyżej – właściwości te podano w tablicach 1, 2 i 3 oraz na wykresach 1–3.

Przygotowano również kompozycję elastomerową referencyjną nie zawierającą napełniacza (słomy), o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	– 100 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
stearyna	– 1 część,
tlenek cynku	– 5 części,
siarka	– 2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 15 minut i dokonano analizy właściwości otrzymanego biokompozytu jak opisano powyżej – właściwości te podano w tablicach 1, 2 i 3 oraz na wykresach 1–3.

P r z y k ł a d II

Premodyfikację (alkalizację) słomy przeprowadzono jak w przykładzie I. Zalkalizowaną słomę zalano 6% roztworem nadtlenu dikumylu w acetonie stosując 1 litr roztworu nadtlenu na 100 g słomy, wymieszano i pozostawiono na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie odsączony osad przemyto wodą do odczynu obojętnego i wysuszono do stałej masy w temperaturze 70°C. Tak zmodyfikowaną słomę użyto do sporządzenia kompozycji elastomerowej.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	– 100 części,
słoma zbożowa modyfikowana nadtlaniem dikumylu	– 10 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
stearyna	– 1 część,
tlenek cynku	– 5 części,
siarka	– 2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w warunkach jak w przykładzie I i dokonano analizy właściwości otrzymanego biokompozytu jak opisano w przykładzie I – właściwości te podano w tablicach 1, 2 i 3 oraz na wykresach 1–3.

P r z y k ł a d III

Premodyfikację (alkalizację) słomy przeprowadzono jak w przykładzie I. Zalkalizowaną słomę zalano 10% roztworem bezwodnika octowego w toluenie stosując 1 litr roztworu bezwodnika na 100 g

słomy, wymieszano i pozostawiono na 2 godziny w łaźni wodnej o temperaturze 80°C. Następnie odsączony osad przemyto wodą do odczynu obojętnego i wysuszono do stałej masy w temperaturze 70°C. Tak zmodyfikowaną słomę użyto do sporządzenia kompozycji elastomerowej.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	-	100 części,
słoma zbożowa modyfikowana bezwodnikiem octowym	-	10 części,
merkaptobenzotiazol	-	2 części,
stearyna	-	1 część,
tlenek cynku	-	5 części,
siarka	-	2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w warunkach jak w przykładzie I.

Dalej postępowano jak w przykładzie II.

P r z y k ł a d IV

Pre-modyfikację (alkalizację) słomy przeprowadzono jak w przykładzie I. Zalkalizowaną słomę zalano 10% roztworem bezwodnika maleinowego w acetonie stosując 1 litr roztworu bezwodnika na 100 g słomy, wymieszano i pozostawiono na 2 godziny w łaźni wodnej o temperaturze 60°C. Następnie odsączony osad przemyto wodą do odczynu obojętnego i wysuszono do stałej masy w temperaturze 70°C. Tak zmodyfikowaną słomę użyto do sporządzenia kompozycji elastomerowej.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk naturalny	-	100 części,
słoma zbożowa modyfikowana bezwodnikiem maleinowym	-	10 części,
merkaptobenzotiazol	-	2 części,
stearyna	-	1 część,
tlenek cynku	-	5 części,
siarka	-	2 części.

Z kompozycji tej zwulkanizowano próbkę w warunkach jak w przykładzie I.

Dalej postępowano jak w przykładzie II.

Tablica 1

Rodzaj próbki	$\Delta G'$ [MPa]
Próba referencyjna	-
Bez modyfikacji	49,1
Nadtlenek benzoilu	58,2
Nadtlenek dikumylu	54,0
Bezwodnik octowy	174,8
Bezwodnik maleinowy	185,7

Tablica 2

Rodzaj próbki	A [-]
Próba referencyjna	-
Bez modyfikacji	-0.03
Nadtlenek benzoilu	-0.07
Nadtlenek dikumylu	-0.08
Bezwodnik octowy	-0.08
Bezwodnik malcinowy	-0.06

T a b l i c a 3

Rodzaj próbki	$\gamma_e \cdot 10^5$ [cm ³ /mol]
Próba referencyjna	1.30
Bez modyfikacji	1.91
Nadtlenek benzoilu	1.98
Nadtlenek dikumylu	2.13
Bezwodnik octowy	2.10
Bezwodnik maleinowy	2.20

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja elastomerowa z kauczuku naturalnego, przeznaczona na biokompozyty o poprawionych oddziaływaniach międzyfazowych napelniaz-matryca elastomerowa i napelniaz-napelniaz, zawierajaca kauczuk naturalny, siarkowy zespól sieciujacy o skladzie 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny na 100 części wagowych kauczuku, a nadto zawierajaca napelniaz lignocelulozowy, **znamienna tym**, że jako napelniaz lignocelulozowy zawiera słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez acetylację lub działanie nadtlenkami organicznymi, w ilości 10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.
2. Kompozycja elastomerowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez acetylację zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 10% roztworu bezwodnika octowego w toluenie, użytego w ilości 1 litr na 100 g słomy, w temperaturze 80°C w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy.
3. Kompozycja elastomerowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez acetylację zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 10% roztworu bezwodnika maleinowego w acetonie, użytego w ilości 1 litr na 100 g słomy, w temperaturze 60°C w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy.
4. Kompozycja elastomerowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez działanie nadtlenkami organicznymi zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 6% roztworu nadtlenku dikumylu w acetonie, użytego w ilości 1 litr na 100 g słomy, w temperaturze pokojowej w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy.
5. Kompozycja elastomerowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako słomę zbożową modyfikowaną chemicznie przez działanie nadtlenkami organicznymi zawiera słomę zbożową rozdrobnioną na proszek, poddaną kolejno premodyfikacji 5% roztworem wodorotlenku sodowego użytym w ilości 1 litr na 100 g słomy w czasie 2-óch godzin w temperaturze pokojowej, odsączeniu, przemyciu osadu wodą do odczynu obojętnego, następnie działaniu 6% roztworu nadtlenku benzoilu w acetonie, użytego w ilości 1 litr na 100 g słomy, w temperaturze pokojowej w czasie 2 godziny, odsączeniu, przemyciu wodą do odczynu obojętnego, wysuszeniu w temperaturze 70°C do stałej masy.

Rysunki

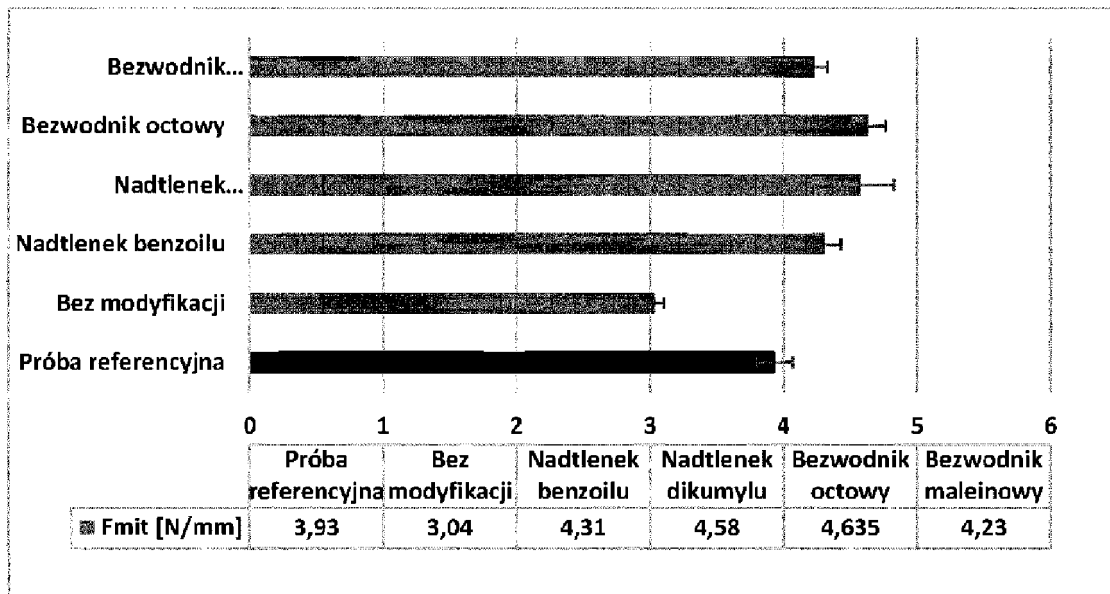


Fig. 1

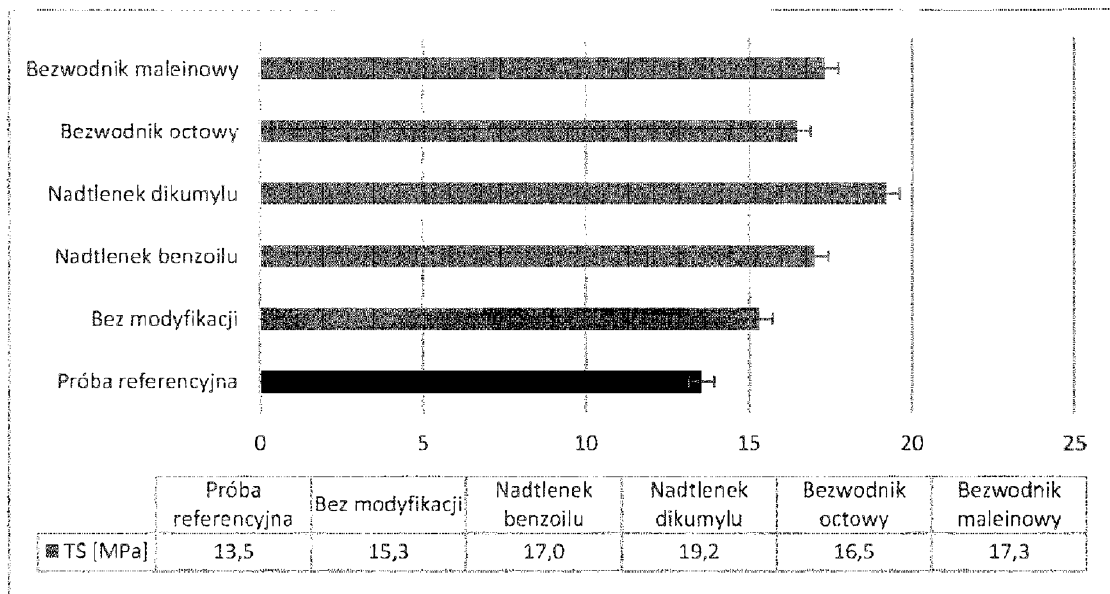


Fig. 2

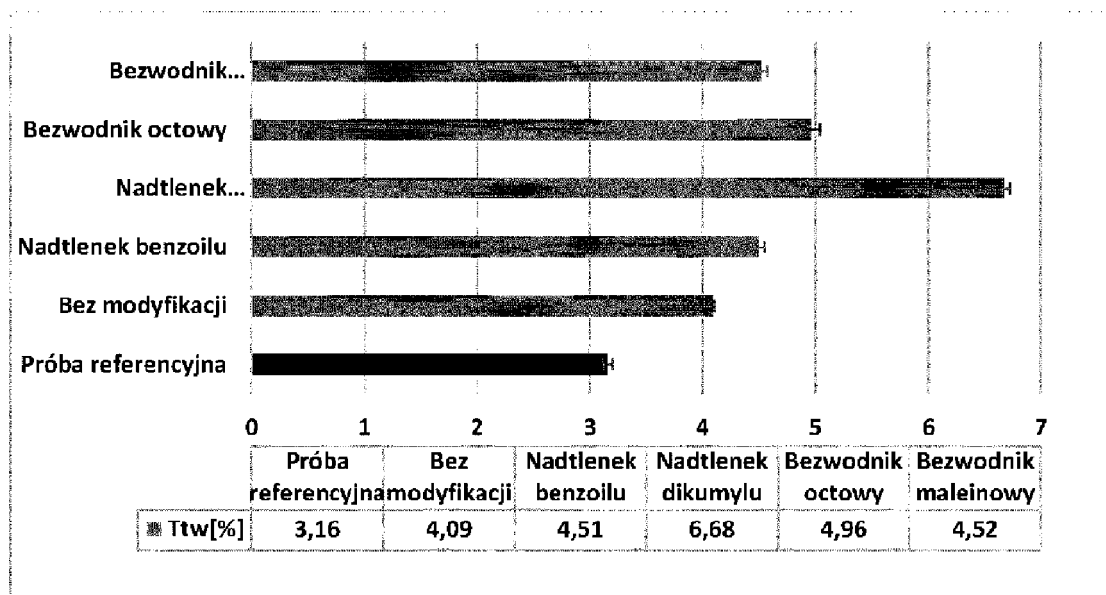


Fig. 3