



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237729

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 9/00
C 08 L 23/16
C 08 L 7/00
C 08 L 11/00
C 08 L 1/02

(22) Přihlášeno 02 11 83
(21) PV 8059-83

(40) Zveřejněno 14 12 84

(45) Vydáno 15 04 87

(75)
Autor vynálezu

PODEŠVA MILAN ing., VAŠ KAREL, KREJCAR MILOŠ ing., GOTTWALDOV

(54) Vulkanizovatelná kaučuková vysoce ztužená směs na bázi
krátkých, chemicky upravených celulóзовých vláken

Vulkanizovatelná, kaučuková, vysoce ztužená směs na bázi chemicky upravených celulóзовých vláken, obsahující kaučuk butadienový nebo jeho kopolymer se styrenem nebo akrylonitrilem, blend NBR/PVC, kaučuk polyizoprenový, butylkaučuk, halogenovaný butylkaučuk, regenerovaný kaučuk, vulkanizační činidla, přísady a plniva a další gumárenské přísady, vyznačená tím, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů kaučuku 5 až 70 hmotnostních dílů celulóзовých vláken impregnovaných disperzí sestávající z 1 až 10 hmotnostních dílů kopolymeru styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové, 2 až 15 hmotnostních dílů hexametylen-tetraminu a 0,5 až 15 hmotnostních dílů fenolformaldehydové pryskyřice nebo rezorcínu.

Vynález se týká skladby vulkanizovatelné, vysoce ztužené kaučukové směsi na bázi chemicky upravených, krátkých celulóзовých vláken, vhodné zejména pro výrobky z technické pryže s vyššími užitnými vlastnostmi.

V posledních letech se jako ztužující přísady do gumárenských směsí začínají prosazovat různé typy krátkých diskontinuálních vláken. Mohou to být vlákna anorganického původu, jako např. skleněná, kovová, dále vlákna organického původu, jako např. vlákna polyamidová, polyesterová, celulóзовá apod. Z hlediska maximálních hodnot ztužení kaučukových směsí, dobré zpracovatelnosti, se jeví perspektivně vlákna celulóзовá. V patentu US 3 697 364 a US 3 709 845 je popisována skladba kaučukových směsí ztužených celulóзовými vlákny, která nejsou chemicky upravena ani impregnována. Adheze a vazby celulóзовých vláken ke kaučukové směsi bylo dosaženo přidávkem rezorcínu a donoru formaldehydu do směsi.

Vyšší ztužující účinek celulóзовých vláken v kaučukových směších je popsán v US patentech 3 836 412. V patentu je chráněna skladba a způsob úpravy celulóзовých vláken impregnačním roztokem, skládající se z rezorcínformaldehydové pryskyřice, butadienvinylpyridinového a butadienstyrenového latexu - v technické praxi známý jako způsob impregnace RLF. Adhezivní a ztužující účinky celulóзовých vláken ke kaučukové směsi jsou dosaženy přidávkem rezorcínu a donoru formaldehydu do směsi. Pryže připravené podle uvedeného patentu dosahují vyšších hodnot ztužení, celulóзовá vlákna impregnovaná latexy na bázi dienových kaučuků jsou však vhodná pouze pro ztužení kaučukových směsí, obsahujících dienový nebo přírodní kaučuk. Při použití jiných typů kaučuků např. EPDM, IIR není možná kovulkanizace a tím dosažení požadovaných mechanických vlastností pryží.

V posledních letech nabízí firma Monsanto Co., USA, jako ztužující plnivo pro kaučukové směsi impregnovaná celulóзовá vlákna, která jsou vyráběna pro jednotlivé skupiny kaučuků - podle stupně nenasycenosti zvláště a jsou označována písmeny. Pro dosažení požadovaného ztužujícího účinku vyžadují dodatečný příravek donoru formaldehydu do směsi - může jím být např. hexametylametoxymelamin v množství 1 dk. Na základě patentového průzkumu nebyly zjištěny žádné informace týkající se skladby impregnačních roztoků.

Analytickým rozбором vzorků celulóзовých vláken bylo zjištěno, že jsou impregnována rezorcínformaldehydovou pryskyřicí a latexem, respektive disperzí příslušného typu kaučuku, pro který je vlákno určeno. Nevýhodou výše uvedeného systému je, že vulkanizáty nedosahují ještě maximálních hodnot ztužení, mechanické vlastnosti pryží lze upravovat pouze množstvím přidávaných celulóзовých vláken, celulóзовé vlákno není možno použít pro všechny typy kaučuků - podle druhu použitého kaučuku ve směsi je pak nutné použít typ vlákna s příslušnou impregnací kaučukového latexu.

Uvedené nedostatky odstraňuje předmět vynálezu, kterým je vulkanizovatelná kaučuková vysoce ztužená směs na bázi chemicky upravených celulóзовých vláken, obsahující kaučuk butadienový nebo jeho kopolymer se styrenem nebo akrylonitrilem, blend NBR/PVC, kaučuk polyizoprenový, butylkaučuk, halogenovaný butylkaučuk, regenerovaný kaučuk, vulkanizační činidla, přísady a plniva i další gumárenské přísady, vyznačená tím, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů kaučuku 5 až 70 hmotnostních dílů celulóзовých vláken impregnovaných disperzí, sestávající z 1 až 10 hmotnostních dílů kopolymeru styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové, 2 až 15 hmotnostních dílů hexametylen-tetraminu a 0,5 až 15 hmotnostních dílů fenolformaldehydové pryskyřice nebo rezorcínu.

Podstatou vynálezu je skladba vulkanizovatelné kaučukové vysoce ztužené směsi, obsahující chemicky upravené vlákno z neregenerované celulózy v kombinaci s reaktivní fenol-formaldehydovou pryskyřicí nebo rezorcínem.

Vlákno má průměr 1 až 14 μ m, poměr délky vlákna k průřezu (L/D) je 120 až 180. Pro dosažení maximálních ztužujících účinků jsou vlákna upravena disperzí kopolymeru styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové a hexametylentetraminem. Pro snadnější vmíchávání do kaučukových směsí mohou být celulózová vlákna upravena plastifikačními přísadami, které neovlivňují chemismus síťovacích a kondenzačních reakcí.

Mechanismus síťovacích a kondenzačních reakcí celého systému při vulkanizaci je složitý děj. Na základě dosažených poznatků lze objasnit funkci jednotlivých složek systému následujícím způsobem. Disperze kopolymeru styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové zvyšuje svým polárním charakterem adhezi celulózových vláken ke kaučukové směsi. S výhodou lze použít typy disperzí termoreaktivních a typů s reaktivními hydroxylovými skupinami. Účinkem tepla při vulkanizaci a vícemocných kationtů, obsažených v plnivu použitém v kaučukové směsi, dojde k reakci karboxylových a hydroxylových skupin disperze a zesíťování disperze, respektive její sušiny.

Hexametylentetramin, který je dokonale dispergován a zakotven ve struktuře celulózového vlákna, zajišťuje efektivně těsnou interakci mezi vláknem a reaktivní pryskyřicí. Pryskyřice zprostředkuje chemickou vazbu reaktivních hydroxylových skupin celulózového vlákna ke kaučukovému uhlovodíku, při teplotě vulkanizace přechází do stavu resátu.

Volbou množství chemicky upraveného vlákna a množství reaktivní pryskyřice lze připravit vysoce ztužené kaučukové směsi, vyznačující se výšakým modulem, vysokou tvrdostí, nízkou trvalou deformací a vysokou strukturní pevností. Lze připravit vulkanizáty blízké se charakterem tvrdé pryže s vysokou pružností a houževnatostí.

Bylo zjištěno, že při použití neupraveného čistého celulózového vlákna a přidavku hexametylentetraminu přímo do směsi se snižují prudce mechanické vlastnosti pryží, zejména trvalá deformace, strukturní pevnost i dynamické vlastnosti.

Vysoký ztužující efekt chemicky upravených celulózových vláken v kaučukových směsích podle vynálezu lze vysvětlit vznikem trojrozměrné sítě a synergickým účinkem vláken nasycených disperzí kopolymeru styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové a hexametylentetraminu a reakcí celého systému s reaktivní pryskyřicí a kaučukovým uhlovodíkem při teplotě vulkanizace. Průběh těchto reakcí neruší vlastní síťování kaučuku při vulkanizaci s různými vulkanizačními systémy.

Mechanické vlastnosti pryží lze podle požadovaných parametrů upravovat jednak množstvím přidávaného celulózového chemicky upraveného vlákna a jednak množstvím přidávané reaktivní pryskyřice. Výhodnost řešení lze spatřit i v množství přípravy vysoce ztužených kaučukových směsí na bázi polárních i nepolárních kaučuků pomocí jednoho typu chemicky upravených celulózových vláken. Jako kaučuková složka mohou být použity kaučuky přírodní, SBR, halogenovaný IIR, IR, IIR, BR, NBR, blend NBR/PVC, CR, EPDM nebo kombinace uvedených kaučuků. Uspokojivé výsledky byly dosaženy u kaučuku polyuretanového.

Kaučukové směsi podle vynálezu lze připravovat a zpracovávat běžně zavedenými postupy a technologiemi v gumárenském průmyslu. Kaučukové směsi podle vynálezu se uplatní v oblasti výroby pneumatik, a zejména ve výrobcích s technické pryže s vyššími technicko-ekonomickými parametry.

Příklad provedení 1

Pro objasnění předmětu vynálezu byla zamíchána na gumárenském hnětacím stroji kaučuková směs podle vynálezu na bázi SBR kaučuku s celulózovými vlákny upravenými styren-akrylátovou disperzí a hexametylentetraminem (směs č. 1). U směsi č. 2 byla použita celulózová vlákna čistá neupravená, hexametylentetramin byl přidán do směsi. U směsi č. 3 byla použita celulózová vlákna upravená pouze hexametylentetraminem. Směs č. 4 je základní testovací směs pro porovnání bez celulózových vláken a bez reaktivní pryskyřice. Ze směsi byla při teplotě 150 °C/20' vylisována zkušební tělesa pro stanovení základních vlastností. Porovnáním dosažených výsledků lze pozorovat vyšší účinek pryže připravené podle vynálezu (směs č. 1).

	směs č. 1	směs č. 2	směs č. 3	směs č. 4
butadienstyrenový kaučuk	100	100	100	100
celulózové vlákno upravené styren-akrylátovou disperzí a hexametylentetraminem	50	-	-	-
celulózové vlákno upravené hexametylentetraminem	-	-	50	-
celulózové vlákno neupravené	-	50	-	-
hexametylentetramin	-	1	-	-
fenolformaldehydová pryskyřice sase	5	5	5	-
minerální olej	100	100	100	100
kysličník křemičitý	35	35	35	35
fenylbetanaftylamin	8	8	8	8
parafin	2	2	2	2
kysličník zinečnatý	2	2	2	2
kyselina stearová	5	5	5	5
2-merkaptobenzthiazol	1	1	1	1
tetrametyltiuramdisulfid	1,5	1,5	1,5	1,5
síra	1,5	1,5	1,5	1,5
	2	2	2	2

Receptury jsou uvedeny v hmotnostních dílech.

Základní mechanické vlastnosti:

	směs č. 1	směs č. 2	směs č. 3	směs č. 4
pevnost v tahu /MPa/	11,8	8,6	10,4	12,3
tažnost /%/	210	240	190	250
modul 100 % /MPa/	8,3	6,1	7,2	6,3
modul 200 % /MPa/	9,5	7,2	-	8,4
elasticita /%/	18	22	19	25
tvrdost Shore /Sh A/	84	76	80	72
strukturní pevnost Crescent				
u zářezem /N.mm ⁻¹ /	50,5	36,8	39,2	40,1
trvalá deformace 100 °C/72 h				
v tlaku /%/	31	46	38	47
růst trhlin de Mattia				
/cykly/	800	160	180	230

Příklad provedení 2

Směsi byly připraveny obdobným způsobem jako v příkladě 1. Použitým typem kaučuku byl EPDM. Směs č. 5 byla zamíchána s celulózovými vlákny upravenými styren-akrylátovou disperzí a hexametylentetraminem. U směsi č. 6 byla použita vlákna celulózová čistá neupravená, hexametylentetramin byl přidán do směsi. U směsi č. 7 byla použita celulózová vlákna upravená pouze hexametylentetraminem. Směs č. 8 je základní testovací směs pro porovnání bez celulózových vláken a rezorcínu. Ze směsi byla při teplotě 150 °C/30' vy-lisována zkušební tělesa pro stanovení základních vlastností.

	směs č. 5	směs č. 6	směs č. 7	směs č. 8
stylenpropylenový kopolymer	100	100	100	100
celulózové vlákno upravené styren-akrylátovou disperzí a hexametylentetraminem	25	-	-	-
celulózové vlákno upravené hexametylentetraminem	-	-	25	-
celulózové vlákno neupravené	-	25	-	-
hexametylentetramin	-	1	-	-
rezorcín	2,5	2,5	2,5	-
saze	105	105	105	105
minerální olej	55	55	55	55
kysličník zinečnatý	5	5	5	5
kyselina stearová	1,5	1,5	1,5	1,5
2-merkaptobenzthiazol	1,5	1,5	1,5	1,5
tetrametylthiuramdisulfid	1,5	1,5	1,5	1,5
síra	1,7	1,7	1,7	1,7

Receptury jsou uvedeny v hmotnostních dílech.

Základní mechanické vlastnosti:

pevnost v tahu /MPa/	11,0	8,6	10,2	11,6
tažnost %/	260	300	280	390
modul 100 % /MPa/	4,3	2,8	3,2	2,7
modul 200 % /MPa/	7,8	6,1	6,4	5,8
elasticita %/	26	30	28	34
tvrdost Shore /Sh A/	73	67	69	64
strukturální pevnost Crescent se zářezem /N.mm ⁻¹ /	45,8	36,9	39,2	41,2
trvalá deformace 100 °C/72 h				
v tlaku %/	63	92	78	86,5
růst trhlin de Mattia /cykly/	1 775	500	900	4 500

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vulkanizovatelná kaučuková vysoce ztužená směs na bázi chemicky upravených celulózo-
vých vláken, obsahující kaučuk butadienový nebo jeho kopolymer se styrenem nebo akrylonitri-
lem, blend NBR/PVC, kaučuk polyizoprenový, butylkaučuk, halogenovaný butylkaučuk, regene-
rovaný kaučuk, vulkanizační činidla, přísady a plniva i další gumárenské přísady, vyzna-
čená tím, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů kaučuku 5 až 70 hmotnostních dílů celulózo-
vých vláken impregnovaných disperzí sestávající z 1 až 10 hmotnostních dílů kopolymeru
styrenu s alkylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové, 2 až 15 hmotnostních dílů
hexametylentetraminu a 0,5 až 15 hmotnostních dílů fenolformaldehydové pryskyřice nebo
rezorcínu.