

CO88 28/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45740

38 b⁴, 27/00

KL. 39-b, 22/06

Montecatini Società Generale per l' Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów elastomerowych

Patent trwa od dnia 22 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo: 27 listopada 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów elastomerowych składających się z kauczuku wzmocnionego włóknami tekstylnymi otrzymywanymi z polimerów α — ofelin, w szczególności z polipropylenu.

Sposób otrzymywania włókna o dobrych właściwościach z zasadniczo izotaktycznych polimerów α — olefin jest znany. W szczególności z izotaktycznego polipropylenu można otrzymać włókna o wytrzymałości na rozciąganie do 7 g/den, o wydłużeniu przy zerwaniu 20 — 30%, o dobrej sprężystości, elastyczności, odporności na zmęczenie i trwałości termicznej. Włókna polipropylenowe same albo zmieszane z innymi naturalnymi lub syntetycznymi włóknami nadają się szczególnie do wyrobu lin, tkanin, itp.

W przypadku licznych rodzajów artykułów wytwarzanych z naturalnego i syntetycznego kauczuku, stosuje się jako czynniki wzmacniające bawełnę albo tkaniny lub liny ze sztucznego jedwabiu lub nylonu. Przykładem tego są

osnowy opon, pasy napędowe, przenośniki taśmowe i sprężyste rury.

Łączenie tkaniny z kauczukiem ma na celu wytworzenie artykułów o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, dobrej stałości wymiarów przy naprężeniu i do utrzymania niezmięnionej elastyczności i sprężystości wulkanizowanego kauczuku.

Proponowano różne rodzaje naturalnego i syntetycznego włókna, jako czynniki wzmacniające kauczuk, jednakże jest koniecznym, żeby takie włókna miały odpowiednie do tego celu właściwości. Jest na przykład niezbędnym, żeby włókna posiadały dostatecznie wysoką wytrzymałość na rozciąganie, bardzo dobrą odporność na zmęczenie, wysoką odporność na nagłe naprężenia, wysoki początkowy współczynnik sprężystości i przede wszystkim całkowitą elastyczność w warunkach, jakich mają być używane.

Normalnie do wzmacniania kauczuku używa się bawełnę i sztuczny jedwab; włókna te mają

stosunkowo wysoki początkowy współczynnik sprężystości (40 – 50 g/den), przy raczej umiarkowanie wysokiej wytrzymałości na rozciąganie (2–3 g/den), tak że w celu uzyskania dobrego wzmocnienia konieczne jest użycie odpowiednio grubych tkanin lub sznurów. W rezultacie wytworzone wyroby są większe i trudno jest odprowadzić ciepło powstające, gdy przedmiot poddawany jest działaniu zewnętrznego, stale zmieniającego się naprężenia (np. w przypadku opon samochodowych i pasów napędowych). Nylon posiada o wiele wyższą wytrzymałość na rozciąganie, umożliwiającą otrzymanie dobrego wzmocnienia, bez widocznego zwiększania grubości. Jednakże, ponieważ nylon ma niski początkowy współczynnik sprężystości (około 20 g/den), produkt poddawany naprężeniu nie może posiadać takiej samej stałości wymiarów, jak w przypadku bawełny lub sztucznego jedwabiu.

Na ogół do wzmacniania kauczuku wydaje się szczególnie odpowiednim użycie włókien otrzymywanych z liniowych wysoko krystalicznych polimerów propylenu.

Mechaniczne właściwości tych włókien, w szczególności początkowy współczynnik sprężystości (35 – 45 g/den), tego samego rzędu co współczynnik sprężystości sztucznego jedwabiu i bawełny i ich wytrzymałość na zerwanie (5 – 7 g/den) równa wytrzymałości nylonu, czynią je szczególnie nadającymi się do tego celu. Inną cenną właściwością tych włókien ze względu na zastosowanie ich jako czynników wzmacniających kauczuk jest ich sprężystość. Niektóre z mechanicznych właściwości włókien, stosowanych jako czynniki wzmacniające w porównaniu z właściwościami włókien polipropylenowych podane są w tablicy I.

Tablica I

	wytrzymałość na rozciąganie g/den	wydłużenie przy zerwaniu %	trwałe odkształcenie przy 15%-owym wydłużeniu
polipropylen	5 – 7	20 – 30	2 – 3
nylon	5 – 7	20 – 25	2 – 3
terylen	4 – 5	15 – 20	6 – 8
sztuczny jedwab	2 – 3	15 – 18	8 – 10
bawełna	1,2 – 2,5	5 – 7	1–1,5/+

(+) trwałe odkształcenie bawełny oznaczono przy wydłużeniu 5%-owym.

Widąc z powyższego, że włókno polipropylenowe posiada dużą sprężystość i przy wydłużeniach poniżej 10% może prawie zupełnie powrócić do stanu poprzedniego.

Inną właściwością włókna polipropylenowego, bardzo ważną w związku z używaniem go jako wzmocnienia, jest jego odporność na powtarzające się naprężenia, ponieważ wzmocnione wyroby mogą być poddawane naprężeniom o znacznej częstotliwości i natężeniu bez wykazywania żadnego widocznego odkształcenia lub stopniowo postępującego twardnienia, kończącego się zmniejszeniem zdolności do wydłużenia przy zerwaniu i temperatury kruchości.

Tablica II podaje niektóre cyfry porównawcze z prób przeprowadzanych na różnych włóknach w tych samych warunkach (częstotliwość naprężeń 50 cykliów/min.).

Tablica II

	Początkowe właściwości	Właściwości po 100 cyklach. Naprężenia w granicach mię- dzy		Właściwości po 100 cyklach. Na- prężenia w gra- nicach między
		0-2,5 g/den	0-5 g/den	0-2,5 g/den
POLIPROPYLEN				
Trwałe odkształce- nie w %	—	0,6	2	2
Wydłużenie w %	28	27	25	25
Wytrzymałość na zerwanie	6,5	6,5	6,6	6,8
NYLON				
Trwałe odkształc- nie w %	—	1,4	włókna pe- kały podczas	3,2
Wydłużenie w %	30	26	prób po 67 cyklach	23
Wytrzymałość na zerwanie	5,5	5,6		5,5
TERYLEN				
Trwałe odkształc- nie w %	—	3	włókna zry- wały się pod- czas prób po 41 cyklach	9
Wydłużenie w %	16	13		11
Wytrzymałość na zerwanie, g/den	5,2	5,5		5,7

Chociaż bardzo dobre właściwości mechaniczne i sprężyste wraz z niskim ciężarem właściwym oraz niski koszt wskazują, że włókna polipropylenowe mogłyby z korzyścią zastępować włókna używane dotychczas, jako wzmocnienie do kauczuku, oczekiwano jednak, że praktyka może nastręczyć znaczne trudności, wskutek niskiej temperatury topnienia polimeru, która wyklucza stosowanie temperatur wulkanizacji wyższych od 150°C oraz wskutek małej przyczepności wykazywanej na ogół przez włókna polipropylenowe.

Stwierdzono, że włókna polipropylenowe nie tylko mogą być używane jako wzmocnienie do kauczuku, lecz przy zastosowaniu sposobu, stanowiącego przedmiot wynalazku, można otrzymać wyniki pod pewnymi względami lepsze od wyników otrzymywanych przy stosowaniu innych włókien.

Jest rzeczą znaną, że w przypadku kauczuku wzmocnionego tkaninami lub przedzą, jest bardzo ważną dobrą przyczepność między kauczukiem i włóknami. W przypadku przedmiotów kauczukowych wzmocnionych tkaniną, poddawanych powtarzającym się naprężeniom, w razie słabej przyczepności kauczuk może się odrywać od włókien, ponieważ dwa materiały posiadające różne współczynniki sprężystości, ulegają różnym odkształceniom. Jak wiadomo w celu uzyskania dobrej przyczepności w przypadkach, gdy włókna nie mogą być związane wprost z kauczukiem, włókna powleka się odpowiednimi substancjami. Tak na przykład podczas gdy bawełna nie wymaga żadnego środka klejącego, w przypadku jedwabiu sztucznego i nylonu trzeba stosować specjalne mieszaniny, składające się z mieszanin lateksu z roztworami rezorcyny — formaldehydu albo dwu- lub trójizocyjanianu.

W przypadku polipropylenu, jak obecnie stwierdzono, można otrzymać bardzo dobrą przyczepność do kauczuku nawet bez użycia środków klejących.

Chociaż polipropylen jest produktem zasadniczo nasyconym, okazało się nieoczekiwanie, że można połączyć go za pomocą wiązań poprzecznych z węglowodorami elastomeru.

Umożliwione to zostało przez pobudzenie zdolności do reagowania trzeciorzędowych atomów węgla, zawartych w łańcuchu polimeru.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerowych produktów, polegający na wulkanizowaniu elastomeru węglowodorowego z włóknami wzmocniającymi, utworzonymi z liniowych, wysokokrystalicznych polimerów α -olefinu najkorzystniej z polipropylenu w celu utwórczenia poprzecznych wiązań między elastomerem i polimerem.

Jako elastomer może być użyty liniowy, zasadniczo nasycony i bezpostaciowy kopolimer α — ofelinu z innym α — ofelinem i (albo) z etylenem. Najodpowiedniejszym elastomerem jest kopolimer etylenowo-propylenowy.

Wspomniane uaktywnienie można spowodować albo przez nadtlarki użyte jako czynniki wul-

kanizowania lub przez obecność grup nadtlarków związanych z łańcuchem polipropylenu.

Stwierdzono, że przez poddawanie polimeru po wyprzedzeniu powierzchniowemu działaniu nadtlarkiem, polimer nie zostaje uszkodzony, lecz przeciwnie jego zdolność do reakcji powierzchniowych i do kowulkanizacji z kauczukiem wzrasta.

Włókna propylenowe zawierające pewną ilość bezpostaciowego polimeru (np. wskutek obecności stereoblokowych polimerów lub niezupełnej krystalizacji izotaktycznego polimeru), mogą być nadtlarkowane nie tylko na zewnętrznej powierzchni przedzą, lecz także na zewnętrznej stronie kryształów wewnątrz włókna, niestopionych w temperaturze tego procesu, wskutek dyfuzji tlenu przez niekrystaliczny polipropylen. W ten sposób osiąga się stosunkowo głębokie nadtlarkowanie, którą jednakże nie zmienia mechanicznych właściwości przedzą zależnych od krystalicznej części produktu. To głębokie nadtlarkowanie umożliwia uzyskanie (w temperaturze wulkanizacji, w której występuje zdolność mieszania się przez dyfuzję elastomeru poprzez bezpostaciowy polipropylen lub wice versa) kowulkanizacji elastomeru z częścią polimeru stanowiącego włókno i uzyskanie w ten sposób wzajemnego przenikania obu substancji, zwiększającego przyczepność do rozmiaru nie do pomysłenia przy włóknie o gładkiej powierzchni, takiej jak włókno polipropylenowe przedzone przez wyciskanie.

W szczególności polipropylen wykazuje nawet bez pomocy specjalnych środków klejących, bardzo dobrą przyczepność do elastomerów węglowodorowych, w szczególności do elastomerów składających się z zasadniczo nasyconych bezpostaciowych polimerów i kopolimerów α — olefin, na przykład kopolimeru propylenowo-etylenowego, wytwarzanego sposobem pisanym w patencie nr 44489. Włókna polipropylenowe można stosować w postaci tkanin lub sznurów.

Wulkanizowanie wyrobów zawierających te produkty można prowadzić różnymi sposobami w szczególności metodami opartymi na dodawaniu zdolnych do polimeryzacji nienasyconych monomerów, zawierających grupy funkcyjne lub niezawierających tych grup i inicjatorów rodnikowych, zmieszanych z polimerami i kopolimerami. W tych przypadkach inicjator rodnikowy, rozkładający się w temperaturze wulkanizacji rozpoczyna polimeryzację dodawanego nienasyconego monomeru, wywołując tworzenie się

poprzecznych wiązań między łańcuchami polimeru. Dodany monomer może polimeryzować w zetknięciu zarówno z włóknem polipropylenowym jak i z elastomerem węglowodorowym, tworząc w ten sposób chemiczne wiązania pomiędzy obydwojema produktami.

W przypadku gdy inicjatory rodnikowe, takie jak grupy nadtlenkowe lub wodoronadtlenkowe istnieją wstępnie we włóknie albo się je do włókna wprowadza, rozkładają się one z wytworzeniem wolnych rodników, które działają w ten sam sposób jak rodniki obecne w kauczukowym polimerze lub kopolimerze.

Zakończenie reakcji powiększania się łańcucha może według tego sposobu następować wskutek sprzężenia z rodnikiem umieszczonym na łańcuchu włókna, zapewniając w ten sposób doskonałe powiązanie polimeru tworzącego elastomer z polimerem włókna. Przyczepność można w pewnych przypadkach zwiększyć przez uprzednie powleczenie tkaniny lub sznura roztworem w rozpuszczalniku węglowodorowym, składającym się ze wszystkich składników mieszaniny z wyjątkiem sadzy.

Ten zabieg pozwala elastomerowi na przeniesienie w przód tkaniny lub na otoczenie sznura i osiągnięcie w ten sposób doskonałego przylegania.

Tablica III przedstawia wartość siły przylegania oznaczonej według ASTM D 413 - 39, na taśmach otrzymanych przez przyklejenie tkaniny propylenowej do płytki kopolimeru etylenowo-propylenowego i następnie zwulkanizowanie całości.

Tablica III.

Taśma polipropylenowa Numer przędzy 1,350 den

osnowa: 100 nitek/10 cm

wątek: 50 nitek/10 cm

mieszanina: kopolimer etylenowo-propylenowy 100 części wagowych, DV 13-40 części wagowych, DC - 7,5 części wagowych sadza MPC (Medium Processing Chanel) 25 części wagowych, olej Dutrex - 5 części wagowych.

Olej Dutrex (znak towarowy firmy Shell Co.) jest plastyfikatorem dla gum i polichlorku winylu. Olej ten otrzymuje się z pozostałości podestylacyjnych nafty, posiada on znaczną ilość związków aromatycznych.

Wulkanizowanie: w temperaturze 130°C przez 60 minut.

siła przylegania
kg/cm

bez żadnego roztworu klejącego 3,8
z roztworem sklejającym: kopolimer etylenowo-propylenowy - 10 części wagowych
DVB - 300 części wagowych,
T BPB - 0,5 części wagowych 7,0

DV 13 - mieszanina składająca się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% - etylowinylobenzenu, 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych.

DCP - nadtlenek dwukumylu

TBPB - nadbenzoesan III-rzęd. butylu.

Przy zwiększeniu temperatury wulkanizacji przyczepność znacznie wzrasta, ponieważ polimery stercoblokowe znajdujące się na ogół w polipropylenie zaczynają topnieć, ułatwiając przez to dyfuzję elastomeru do włókna. Tablica IV przedstawia niektóre wartości siły przylegania, oznaczone na próbkach wytworzonych z tkaniny i mieszaniny podanych na tablicy III.

Tablica IV

Rodzaj tkaniny i mieszaniny: patrz tablica III.

Wulkanizowanie			
	Temperatura °C	Czas minuty	Siła przylegania kg/cm
Bez żadnego roztworu sklejającego	130	60	3,8
	150	40	5,8
z roztworem	130	60	7,2
sklejającym	150	70	kauczuk pęka

Użycie włókien powierzchniowo nadtlenkowanych jest korzystne nawet jeśli gdy stosuje się inne procesy wulkanizacyjne i na ogół gdy stosuje się mieszaniny, w których wulkanizacja zachodzi korzystnie w obecności inhibitorów rodnikowych.

Niżej przytoczone przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 100 części wagowych linowego kopolimeru etylenowo-propylenowego miesza się z 40 częściami wagowymi mieszaniny składającej się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych i 15,4% etylowinylobenzenu i kolejno dodaje się 25 części wagowych sadzy MPC, 5 części wagowych plastyfikatora - oleju Dutrex i 7,5 części wagowych nadtlenku dwukumylu, po czym całość miesza się w temperaturze 50°C przez 30

minut. Tak wytworzoną mieszaninę pokrywa się taśmą tkaniny polipropylenowej, o wątku 5 nitki na 1 cm w kierunku wzdłuż i 10 nitki na 1 cm w kierunku poprzecznym, po czym umieszcza się na 1 godzinę w formie ogrzewanej do temperatury 130°C.

Z taśmy otrzymanej po wulkanizacji, składającej się z tkaniny i elastomeru wycina się próbki o kształcie prostokątnych pasków, o szerokości 1,25 cm i długości 7 cm i oznacza się siłę przylegania, wyrażoną w kg na 1 cm linii zdzierania, zgodnie z normami ASTM.

Siła przylegania w temperaturze 20°C = 3,8 kg/cm.

Po wulkanizowaniu w wyższych temperaturach, na przykład w temperaturze 150°C, przez 40 minut, siła przylegania (temperaturze 20°C) podnosi się do 5,8 kg/cm.

Przykład II. Mieszaninę, przygotowaną jak w przykładzie I nakłada się na taśmę z tkaniny polipropylenowej, o osnowie 10 nitki na 1 cm w kierunku wzdłuż i 5 nitki na 1 cm w kierunku poprzecznym, uprzednio zanurzoną w roztworze benzencyjnym kopolimeru etylenowo-propylenowego i następnie wysuszoną, w celu usunięcia rozpuszczalnika. Po wulkanizowaniu w temperaturze 130°C w ciągu 1 godziny, pod ciśnieniem 70 kg/cm siła przylegania wynosi 3,8 kg/cm.

Przykład III. Przygotowuje się mieszaninę sklejającą przez dodawanie 10 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego i 0,5 części wagowych nadbenzoenu III-rzęd. butylu, do 300 części wagowych mieszaniny dwuwinylobenzenu, etylwinylobenzenu i innych węglowodorów powyżej opisanych. Mieszaninę tę nakłada się na taśmę z tkaniny polipropylenowej, po czym taśmę pokrytą na powierzchni umieszcza się w mieszaninie przygotowanej jak w przykładzie I.

Po wulkanizowaniu w temperaturze 130°C przez 1 godzinę, siła przylegania wynosi 7 kg/cm, po wulkanizowaniu w temperaturze 150°C przez

40 minut, siła przylegania jest wyższa od wytrzymałości na rozciąganie wulkanizowanego elastomeru.

Zstrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wulkanizowanych produktów elastomerowych, znamieny tym, że poddaje się kowulkanizacji elastomer węglowodorowy ze wzmacniającymi włóknami z liniowych wysokokrystalicznych polimerów α — olefinów, przez ogrzewanie w obecności monomeru zdolnego do polimeryzacji za pomocą mechanizmu rodnika i inicjatora rodnikowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się włókna wytworzone z liniowego, wysokokrystalicznego polipropylenu.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że stosuje się elastomer będący liniowym, zasadniczo nasyconym bezpostaciowym kopolimerem α — olefinu z innym α — olefinem i (albo) z etylenem.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że stosuje się elastomer będący kopolimerem, etylenu i propylenu.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókna nasyca się roztworem zawierającym elastomer, zdolny do polimeryzacji monomer i inicjator w rozpuszczalniku węglowodorowym.
6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 4, znamienna tym, że stosuje się włókna nadtlennikowe przed kowulkanizacją.
7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że kowulkanizację prowadzi się przez ogrzewanie w obecności dwuwinylobenzenu i organicznego nadtlennika.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy