



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00758**

(22) Data de depozit: **08/12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. **6/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**

• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI, NR.128 A, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESCU DANIELA MARIA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR.TURDA,
NR.106, BL.32, SC.2, AP.61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLICLORURĂ
DE VINIL ȘI DEȘEU DE CAUCIUC NITRILIC
FUNCȚIONALIZAT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric pe bază de amestec de policlorură de vinil virgin (PVCv) și deșeu (PVCd), ranforsat cu pudră de cauciuc butadienă-co-acrilonitril (NBR) funcționalizat cu polidimetilsiloxan (PDMS) utilizat în industria de încălțăminte. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: funcționalizare a 150 părți NBR cu 10 părți PDMS prin metoda hidroliză-condensare, utilizarea a 10...20 părți deșeu NBR funcționalizat raportat la 350 părți amestec PVC (raport 50:50), 1...5 părți

aditiv siliconic comercial, raportat la amestecul PVC, compundarea pe un extruder-granulator dublu șneccu rotație simultană la 100 rpm, extrudarea cablului polimeric prin filieră și prelucrare sub formă de granule, rezultând un compozit polimeric cu structuri ternare omogene și fără defecte, având proprietăți fizico-mecanice și de prelucrabilitate îmbunătățite.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2011 0558
Data depozit 08-12-2021	

27

COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLICLORURĂ DE VINIL ȘI DEȘEU DE CAUCIUC NITRILIC FUNCȚIONALIZAT

Descriere

Invenția se referă la un material polimeric pe bază de amestec - policlorură de vinil virgin (PVC_v) și deșeu (PVC_d) compoundat cu deșeu de cauciuc butadienă-co-acrilonitril (NBR) cu suprafață modificată cu polidimetilsiloxan (PDMS) prin metoda hidroliză / condensare. Pentru îmbunătățirea proprietăților de procesare (curgere în topitură, reducerea coeficientului de frecare și de torsiune/forfecare) și îmbunătățirea rezistenței la abraziune/zgâriere se va utiliza un aditiv siliconic (sub forma de granule care constă dintr-o combinație de gumă siliconică cu vâscozitate înaltă și o silice special adaptată) cu denumire comercială GENIOPLAST&Pellets. Materialul polimeric pe bază de (PVC_v / PVC_d) / deșeu de NBR funcționalizat cu PDMS este destinat realizării unor produse pentru industria de încălțăminte (tălpi, flecuri, rame, etc) dar și pentru fabricarea bunurilor de larg consum (garnituri de etanșare, furtun pentru irigații, etc).

Reciclarea deșeurilor de cauciuc și PVC reprezintă o problemă astringentă la nivel global și necesită găsirea de soluții rapide pentru reducerea cantităților ridicate ale acestora care să fie totodată rentabile economic și tehnologic. Printre cele mai dăunătoare materiale polimerice se numără cele care conțin umpluturi cu metale grele, plastifianți și elastomeri vulcanizați. Acestea din urmă, sunt nereprocesabile din cauza prezenței reticulărilor, necesitând timp mare de degradare naturală, putând cauza probleme grave de sănătate publică deoarece se pot acumula în apa pluvială atunci când sunt aruncate la gropile de gunoi (în special cauciucuri), devenind un loc capabil de proliferare a vectorilor, precum țânțarul *Aedes Aegypti*, care sunt responsabile de un număr ridicat de boli transmisibile. Prin urmare, reciclarea reprezintă o modalitate cheie de reintroducere a deșeurilor în circuitul productiv și anume în producția de amestecuri polimerice.

Din acest punct de vedere o serie de brevete și articole s-au axat pe obținerea compozitelor pe bază de PVC / NBR în prezența diferitelor ingrediente de procesare (naturale / deșeuri), în scopul de a conferii valoare adăugată produselor, de protejare a resurselor naturale și a sănătății umane.

Astfel de materiale pe bază de PVC / cauciuc NBR au fost abordate în brevetul **US10166863B1 - Biodiesel resistant PVC/NBR rubber composition**, 2018, Inventatori: Cristiano Grings Herbert, Cristiane Carla Goncalves, Rodrigo Denizarte de Oliveira Polkowski, Angelo Nogueira Aguiar, în care este descrisă o compoziție formată din, 100 phr de blend pe bază de PVC (cu conținut de 33-45 acrilonitril -ACN) / NBR, 20-50 phr negru de fum conductiv, 2-20 phr cenușă din coajă de orez ce conține cel puțin 90%SiO₂, în scopul obținerii unei compoziții pentru realizarea componentelor auto (furtun pentru umplere cu combustibil – biodiesel). Alte ingrediente ce pot fi utilizate în amestec sunt următoarele: 1-10 phr oxid de grafenă, 0-30 phr silice amorfă sintetică având morfologie celulară tip fagure cu o suprafață de aproximativ 10-12 m²/g. Comparativ cu invenția noastră, acest brevet utilizează doar materiale virgine (PVC și NBR) și oxid de grafenă a cărui preț este foarte ridicat datorită procedurii dificil de sinteză.

În lucrarea - **Maria Daniela Stelescu, 2013, Polymer Composites Based on Plasticized PVC and Vulcanized Nitrile Rubber Waste Powder for Irrigation Pipes**, Hindawi Publishing Corporation *ISRN Materials Science Volume 2013, Article ID 726121, 5 pages* <http://dx.doi.org/10.1155/2013/726121>, a fost descrisă o metodă de obținere a compozitelor polimerice pe bază de PVC plastifiat și pulbere de cauciuc provenit din deșeu de cauciuc nitrilic

vulcanizat, destinat obținerii de garnituri, furtunuri, echipamente de protecție, tălpi, etc. Compoziția conform invenției cuprinde: 75-135 g pulbere de cauciuc NBR, 150 g PVC, 75 g dioctilftalat-DOP, 6 g LGR (10-30% fosfat de plumb diatomic, 30-60% sulfat de plumb tribazic, 10-30% stearat de plumb diatomic), 0,75 g stearat de zinc (11% conținut de zinc) și 1,5 g Uvinul 5050H (stabilizator de lumină oligomeric cu greutate moleculară mare de amină împiedicată steric). Comparativ cu prezenta invenție, acest brevet utilizează compuși pe bază de plumb, care prezintă o serie de dezavantaje, conform Regulamentului (CE) nr. 1272/2008 și anume, este nociv în caz de înghițire / inhalare, poate dăuna fătului și fertilității, poate provoca leziuni ale organelor la expunere repetată și prelungită fiind totodată foarte toxic pentru mediul acvatic cu efecte pe termen lung. Prin urmare este recomandată evitarea utilizării unor astfel de compuși în realizarea compozitelor.

O altă lucrare elaborată de - **Dan Dobrotă și alți**, 2020 - *Preparation and Characterization of Composites Materials with Rubber Matrix and with Polyvinyl Chloride Addition (PVC)*, *Polymers*, 12, 1978; [doi:10.3390/polym12091978](https://doi.org/10.3390/polym12091978), s-a axat pe utilizarea unor materiale obținute prin reciclarea deșeurilor de cauciuc și PVC în vederea realizării de benzi transportoare de înaltă performanță. În cadrul experimentărilor au fost utilizate două tipuri de cauciuc, notate R1 - pentru fețe și R2 - pentru confecționarea miezului/ părții centrale a benzilor transportoare. Cauciucul R1 are următoarea compoziție: 30 phr cauciuc natural, 10 phr cauciuc stirenă-butadienă, 25 phr cauciuc polibutadienă, 20 phr cauciuc recuperat, 15 phr pudră de cauciuc cu dimensiunea de 100 μm, 7 phr Naphtha, 8 phr negru de fum HAF 330, 3 phr antioxidant IPPD 4010, 5 phr stearină, 4 phr accelerator de vulcanizare DPG, 3 phr sulf. Compoziția cauciucului R2 este similară cu R1 cu mențiunea că anumite materii prime au fost utilizate în următoarele cantități: 11 phr cauciuc natural, 29 phr cauciuc stirenă-butadienă, 6 phr Naphta, 6 phr stearină. PVC-ul utilizat a fost achiziționat sub formă de particule care a fost obținut din deșeuri prin reciclare iar ca armatură textilă a fost utilizat o țesătură de tip EP 100, având în direcția urzeli - un poliester iar în direcția bătăturii PA66. Comparativ cu invenția noastră, această lucrare utilizează sisteme de vulcanizare pe bază de sulf (degajă nitrozamine cancerigene prin încălzire) și accelerator - difenilguanidină (DPG). În ultima perioadă, DPG a devenit suspect din cauza toxicității sale deoarece conține o amină aromatică care poate elibera anilină liberă extrem de toxică în timpul amestecării și vulcanizării. Conform Agenției de Protecție a Mediului, principalul efect al anilinei pe orice cale de expunere este legată de o tulburare a sângelui în care livrarea oxigenului către țesuturi este deteriorată.

Alte blenduri pe bază de cauciuc butadienă-acrilonitril (NBR) / policlorură de vinil (PVC) au fost studiate în lucrarea - **Rad, A. S.; Aali, E.; și alți**, (2019). *Enhancement in the mechanical property of NBR/PVC nanocomposite by using sulfur and electron beam curing in the presence of Cloisite 30B nanoclay*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, (), 1-8. [doi:10.1080/10601325.2019.1673663](https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1673663). Amestecul NBR/PVC în raport de 70/30 a fost obținut într-un mixer intern, în prezența (a 3, 5 și 8 wt%) Cloisite 30B sau absența nanoargilei reticulat cu sulf și fascicul de electroni (doză de iradiere 0, 50, 75, 100, 125 și 150 kGy). Rezultatele au arătat că nanocompozitul care conține 8% în greutate nanoargilă reticulată cu fascicul de electroni (doză de iradiere 100 kGy) prezintă proprietăți care demonstrează nu numai o bună distribuție a nanoargilei în matricea polimerică, dar și o excelentă matrice polimerică cu plăci de nanoargilă, în comparație cu probe vulcanizate cu sulf. Un posibil dezavantaj al utilizării reticulării prin iradiere sunt în principal legate de investițiile semnificative privind achiziționarea echipamentului, prețul ridicat al surselor de ⁶⁰Co precum și în respectarea cerințelor stricte privind asigurarea unei zone de siguranță în care funcționează echipamentul.

O altă invenție – *CN101948595A, 2010, Waste rubber powder/PVC thermoplastic elastomer material and preparation process thereof*, se referă la obținerea unui amestec pe bază de pudretă de cauciuc reciclat / PVC utilizând următoarele materii prime în părți în greutate: 100 părți policlorură de vinil, 60-120 părți de pudretă de cauciuc deșeu (cauciuc cloroprenic), 15-30 părți plastifiant (dibutilftalat, dioctilftalat), 1-5 părți stabilizator termic (sulfat de plumb tribazic sau dibazic, stearat de bariu), 5-10 părți parafină și 1-5 părți de acid stearic pentru fabricarea tălpilor pentru încălțăminte, piei, etc.

Prezenta invenție descrie metoda de obținere a unui material polimeric pe bază de PVC_v / PVC_d (raport 50/50), pudretă de cauciuc NBR vulcanizat funcționalizat cu 10% polidimetilsiloxan (PDMS). Pentru a îmbunătăți procesabilitatea, dispersia dar și proprietățile mecanice, s-a utilizat un aditiv pe bază de gumă siliconică-Genioplast. Blendul obținut conform invenției utilizează deșeu tehnologic de PVC provenit de la procesarea tălpilor de încălțăminte prin injecție dar poate fi utilizat orice tip de PVC provenit și din alte industrii. Pudreta de NBR a fost obținut prin măcinarea criogenică (până la dimensiunea de 0.35 mm) a plăcilor rămase în urma ștanțării epruvetelor (halteră, pantalon, cilindrice, etc) utilizate pentru efectuarea testelor fizico-mecanice.

Problema tehnica pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material polimeric, cu valoarea adăugată pe bază de amestec PVC_v / PVC_d ranforsat cu pudretă de cauciuc vulcanizat NBR modificat la suprafață cu polidimetilsiloxan și în prezența aditivului de procesare (Genioplast), cu proprietăți fizico-mecanice performante, rezistența la tracțiune, sfâșiere, abraziune, alungire la rupere/remanentă, modul la 100 și 300%, contracție redusă la formare, densitate mică, absorbție scăzută de umiditate, rezistență la îmbătrânire accelerată, compatibilitate/dispersie optimă între fazele componente, obținute la un preț de cost mai scăzut comparativ cu compozitele ce utilizează materiale virgine, pulberi/fibre anorganice, pudretă de cauciuc devulcanizat, contribuind totodată la eliminarea/reducerea deșeurilor din materiale polimerice depozitate la groapa de gunoi în vederea protejării mediului înconjurător, resurselor naturale și a sănătății umane.

Procedeele de obținere al compozitului polimeric, pe bază de amestec (PVC virgin și PVC deșeu) ranforsat cu pudretă de cauciuc NBR funcționalizat cu PDMS înlătură dezavantajele mai sus menționate prin aceea că are următoarele etape: funcționalizarea a 150 părți de pudretă de cauciuc NBR cu 10 părți polidimetilsiloxan prin metoda hidroliză-condensare, utilizarea a 10 până la 20 părți de deșeu NBR funcționalizat raportat la cantitatea de 350 părți amestec - PVC virgin și PVC deșeu (raport 50:50), 1 până la 5 părți de aditiv siliconic tip Genioplast raportat la amestecul de PVC virgin și deșeu, compoundat pe un extruder-granulator dublu șneccu cu rotație simultană la 100 rpm, urmată de extrudarea cablului polimeric prin filieră, orientarea cablului prin intermediul unor sisteme de ghidaj, răcire bruscă într-o baie cu apă, tăierea firului într-un sistem de tăiere cu cuțite, uscare cu aer cald, urmată de ambalare. Produsul finit obținut fiind sub formă de granule.

Compozitul polimeric obținut prin procedeul menționat conține preponderent deșeu de NBR funcționalizat cu PDMS și PVC, prelucrate în prezența aditivului Genioplast, care asigură rezistență la abraziune, îmbunătățirea prelucrabilității necesitând forțe de amestecare mai scăzute conducând în acest fel la economii substanțiale de resurse (curent electric, resurse naturale) protejând în egală măsură și componentele echipamentelor de procesare de uzura excesivă la care sunt supuse în cazul în care amestecul necesită forțe de torsiune/forfecare mari pentru a asigura o omogenitate optimă.

În prezent, materialele termoplastice și cauciucurile sunt utilizate pe scară largă pentru a produce o gamă largă de produse pentru numeroase industrii: auto – cabluri/componente interioare, construcții, ambalaje, jucării, medicale, sport și agreement, etc. Datorită duratei de utilizare relativ scăzută o serie de produse sunt depozitate la groapa de gunoi unde rămân perioade lungi de timp în mediu datorită naturii lor nebiodegradabile. Creșterea generării de deșeuri polimerice (materiale plastice și cauciuc) în lume a condus la necesitatea dezvoltării unor metode adecvate pentru reutilizarea acestor deșeuri și reducerea efectelor lor negative prin simpla eliminare în mediu. Arderea și depozitarea deșeurilor polimerice ca metode tradiționale de eliminare au mai multe dezavantaje, cum ar fi formarea de praf, fum și gaze toxice în aer, precum și poluarea resurselor de apă subterane. Din punct de vedere al consumului de energie și al problemelor de mediu, reciclarea polimerilor este cea mai eficientă modalitate de gestionare a acestora. În cazul reciclării cauciucului, cauciucul rezidual poate trece prin reducerea dimensiunii, iar pulberile rezultate pot fi topite amestecate cu rășini termoplastice pentru a produce compuși elastomeri termoplastici (TPE). TPE sunt materiale polimerice multifuncționale care combină procesabilitatea termoplasticeilor și elasticitatea cauciucurilor. Cu toate acestea, aceste materiale prezintă performanțe mecanice slabe ca urmare a incompatibilității și nemiscibilității majorității amestecurilor de polimeri. Prin urmare, principala problemă asociată cu producția de TPE din materiale reciclate prin amestecarea topiturii este afinitatea scăzută și interacțiunea dintre matricea termoplastică și cauciucul reticulat/vulcanizat. Acest lucru duce la separarea fazelor și la o aderență slabă între ambele faze. În ultima perioadă, au fost dezvoltate tehnici de devulcanizare a cauciucului. Devulcanizarea oferă avantajul de a face cauciucul adecvat pentru a fi recuperat și reutilizat în articole noi din cauciuc, numai dacă acest proces poate fi efectuată fără degradarea cauciucului. Cauciucul reciclat devulcanizat ar putea fi din nou utilizat în aplicații în care există cerințe de înaltă performanță; cum ar fi, în fabricarea anvelopelor, furtunurilor și curelelor. Implementarea comercială pe scară largă a unei astfel de tehnici de devulcanizare ar putea fi utilizată pentru a recicla cantități mari de anvelope uzate și alte produse din cauciuc care sunt în prezent aruncate la gropile de gunoi. Cele mai utilizate metode pentru devulcanizarea cauciucului sunt: **I.** Ultrasonarea continuă în scopul ruperii legăturilor de C-S, S-S și dacă se dorește legătura C-C. Prin aplicarea unor niveluri de amplitudini ultrasonice diferite în prezența presiunii și opțional al căldurii are loc devulcanizarea; **II.** Câmp de microunde (doze controlate de energie între 915 - 2450 MHz și consum de 41-177 watt/h/kg); **III.** Desulfurare: punerea în contact a cauciucului vulcanizat cu un solvent și un metal alcalin cu formarea unui amestec de reacție, încălzirea amestecului în lipsa oxigenului și amestecarea la o temperatură suficientă pentru a determina metalul alcalin să reacționeze cu sulfurul din cauciucul vulcanizat și menținerea temperaturii sub cea la care are loc cracarea termică; **IV.** Încălzirea cauciucului la o temperatură de 150-300°C sub presiune de aproximativ $3,4 \cdot 10^6$ Pascali în prezență de 2-butanol rezultând o suspensie de cauciuc devulcanizat. Cu toate acestea, până în prezent, nici o tehnică de devulcanizare nu s-a dovedit a fi viabilă comercial la scară largă.

În prezenta invenție, s-a dezvoltat o metodă simplă și fezabilă de îmbunătățire a interfeței deșeu de cauciuc NBR vulcanizat modificat cu polidimetilsiloxan cu aditivul Genioplast care conține de asemenea legături Si-O-Si provenite atât din cauciucul siliconic dar și din silicea ultrafină pe care o conține. Datorită acestei compatibilități între cele două componente dispersia/compatibilitatea cu matricea de PVC v-a fi îmbunătățită, obținându-se structuri ternare omogene și fără defecte. Această metodologie permite economii de timp, de resurse, energie, datorită faptului că valorificarea deșeurilor de NBR în amestecul de PVC virgin/PVC deșeu este directă, fără a fi necesare operații scumpe de devulcanizare.

Procedeeul de obținere a materialelor cuprinde, funcționalizare deșeu, caracterizare materii prime, dozare, realizare amestec PVC / deșeu de cauciuc NBR funcționalizat și aditiv de procesare Genioplast, prin extrudare, obținere produse finite prin injecție, extrudare sau comprimare, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsele obținute sunt sub formă de granule cu proprietăți fizico-mecanice performante, densități peste 1g/cm^3 , preț de cost scăzut, rezistență la abraziune, rupere, sfâșiere, modul, alungire la rupere/remanentă, indici de fluiditate optimi pentru prelucrare prin injecție, rezistență la îmbătrânire accelerată, etc.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, **prin aceea că** sunt structuri polimerice pe bază de PVC virgin / PVC deșeu (raport 50:50) în prezența deșeurii de NBR funcționalizat și a aditivului Genioplast, prelucrabile prin extrudare, compresiune, injecție, pentru realizarea de produse utilizate în diverse domenii. Adaosul pudretei de NBR funcționalizat cu PDMS și în prezența aditivului silionic în masa de PVC îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice, de procesabilitate (indici de fluiditate, viteza de gelifiere) comparativ cu amestecurile ce nu conțin acest aditiv.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Valorificarea superioară a deșeurilor de cauciuc vulcanizat și polimer termoplastic, printr-o metodă simplă de compoundare comparativ cu metodele laborioase și mari consumatoare de energie și resurse necesare pentru devulcanizarea cauciucului;
- Reducerea/eliminarea deșeurilor din materiale polimerice de la groapa de gunoi printr-o metodă simplă/prietenosă mediului și anume reciclarea;
- Obținerea unor proprietăți fizico-mecanice (rezistență la tracțiune, sfâșiere, modul, alungire) și de procesare comparabile cu cele obținute pe materialele virgine;
- Rezistență la abraziune superioară a amestecurilor dezvoltate conform invenției comparativ cu valorile obținute pe cele virgine;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a pieselor datorită vitezei de gelifiere superioară a amestecurilor ce conțin amestec de PVC și pudră de cauciuc, comparativ cu viteza de gelifiere a PVC-ului virgin și deșeu; Se poate presupune că adăugarea unui material de umplură promovează eliberarea de mai multă căldură în compoundurile amestecate, ca urmare a frecării particulelor de umplură între ele sau împotriva grăunților de PVC, a particulelor de umplură sau a granulelor de PVC asupra pereților camerei echipamentului de procesare. Mai mult, pentru aceeași greutate a lotului, volumul amestecului ce conține deșeu de NBR este mai mare decât cel al PVC-ului, ceea ce are ca rezultat un efort de forfecare mai mare. Datorită acestor efecte, gelifierea amestecurilor ce conțin PVC / deșeu de NBR funcționalizat este mai rapidă decât a PVC-ului.
- Protejarea mediului înconjurător și a sănătății oamenilor.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit pe bază de amestec de PVC_v/PVC_d (raport 50:50) ranforsat cu deșeu de NBR funcționalizat cu polidimetilsiloxan.

Exemplu:

Pudretea de cauciuc NBR a fost macinată criogenic până la dimensiunea de 0.35 mm într-o moară cu site. Ulterior, deșeu de NBR a fost modificat cu polidimetilsiloxan prin metoda de hidroliză-condensare. În prima etapă, 150 părți în greutate de deșeu de NBR a fost cântărit într-un pahar

Berzelius de plastic peste care s-a adăugat 600 mL alcool etilic (96%) și s-a agitat mecanic timp de 2 h. Ulterior, s-a introdus 10 părți în greutate (15.4 mL) de PDMS raportat la cantitatea de deșeu, sub formă de picături fine cu ajutorul unei seringi cu ac, și s-a continuat agitarea încă 1 h. Pentru a avea loc hidroliza silanului s-a introdus 150 mL de apă distilată și s-a agitat pentru încă 2 h. Amestecul obținut a fost filtrat, spălat cu alcool etilic din abundență pentru îndepărtarea PDMS-ului nereacționat și uscat în etuvă la 70°C timp de 24 h. Blendul polimeric pe bază de PVC virgin / PVC deșeu (raport 50/50) a fost utilizat ca matrice polimerică. Astfel, 175 părți de PVC virgin, 175 părți de PVC deșeu, 1 până la 5 părți de aditiv siliconic – Genioplast raportat la cantitatea totală de amestec de PVC virgin / PVC deșeu, 10 până la 20 părți de deșeu de NBR funcționalizat cu 10 părți de PDMS, au fost procesate într-un extruder granulador dublu șneccu cu rotație simultană la următorii parametri tehnologici optimi stabiliți, temperatura pe cele 9 zone: 130-150-160-170-170-160-150-140-130°C și la o viteză de rotație a șneccurilor de 100 rpm, urmată de răcire bruscă a cablului de polimer compozit extrudat prin filieră într-o baie cu apă, uscare cu aer cald, granulare și sortare. Din granulele obținute se realizează plăci cu dimensiunea de 150 cm x 150 cm și grosimi de 2 mm (pentru stantare epruvete sub formă de halteră, pantalon) respectiv cu grosime de 4 mm (șantare epruvete cilindrice pentru determinarea rezistenței la abraziune, determinare densitate) prin metoda compresiei la următorii parametri: Temperatura platanelor – 170°C; Preîncălzire – 2 minute; Presare – 5 minute; Răcire – 10 minute; Presiune – 300 kN.

Din plăcile obținute, după condiționare la temperatura camerei timp de 24 h, necesară pentru a avea loc relaxarea macromoleculilor, se stantăază epruvete (sub formă de halteră, pantalon și cilindrice) pentru efectuarea testelor fizico-mecanice.

Caracteristicile fizico-mecanice obținute în **stare normală** sunt următoarele: Duritate: 69 – 74°ShA; Elasticitate: 0,5-0,6%, Modul 100%: 2,86-4,09 N/mm², Modul 300%: 7,7-8,3 N/mm², Rezistența la rupere: 3,63 – 10,8 N/mm²; Alungire la rupere: 160-440 %, Alungire remanentă: 26-94%, Rezistența la sfâșiere: 22,4-43,5 N/mm, Densitate: 1,31 - 1.34 g/cm³, Rezistența la abraziune: 206,05-260,59 mm³, Indice de curgere, t=180°C, forța de apăsare 5 kg: 6,32 -35,1 g/10 min.

Caracteristicile fizico-mecanice obținute după **îmbătrânire accelerată timp de 168 h la 70°C** sunt următoarele: Duritate: 72 – 75°ShA; Elasticitate: 0,4-0,6%, Modul 100% - 3,32-4,23 N/mm², Modul 300%: 8,14-8,47 N/mm², Rezistența la rupere: 3,8 – 10,17 N/mm²; Alungire la rupere: 140-400 %, Alungire remanentă: 18-84%, Rezistența la sfâșiere: 25,4-43,4 N/mm.

Spectrometria în infraroșu (FTIR) obținut pe PVC-ul virgin pune în evidență benzile de la 2871.63 și 2926.62 cm⁻¹ care pot fi atribuite vibrației de întindere asimetrică a legăturii CH₂ și banda de la 2957.13 cm⁻¹ asociată legăturii -CH. Banda de la 1424.18 cm⁻¹ este atribuită vibrației de încovoiere a legăturii -CH, banda de la 1330 cm⁻¹ (deformarea legaturii CH₂ din gruparea CH-Cl), banda de la 1254 cm⁻¹ este asociat modulului de balans a legăturii CH iar cel de la 963.85 asociat modulului de deformare al legăturii trans -CH. Banda de la 614.27 cm⁻¹ este asociat legaturii C-Cl. Benzile provenite din plastifiant (identificat ca fiind dibutilftalat) pot fi vizualizate la 1723.69 cm⁻¹ (vibrația de întindere a grupării C=O esterice). Benzile de la 1602.89 și 1580.43 cm⁻¹ corespund vibrației de întindere a scheletului inelului aromatic iar benzile de la 1122.57 și 1073.11 cm⁻¹ sunt atribuite modulului de întindere a legăturii C-O. Benzile de la 873.57 și 711.98 cm⁻¹ corespund legăturilor asimetrice și simetrice CO₃ provenite din carbonatul de calciu. Spectrele obținute atât pe PVC-ul virgin, PVC-ul deșeu și pe amestecul PVC_v / PVC_d (P0) sunt similare și pun în evidență grupările funcționale provenite din PVC, plastifiant dar și din carbonatul de calciu. Mai mult, nu sunt observate degradări datorită reprocesabilității amestecurilor (P0 și PVC deșeu), ceea ce

21

demonstrează o stabilitate bună a acestora la temperaturile de procesare. Spectrele obținute pe deșeurile de NBR pun în evidență benzile de la 2919.48 și 2848.86 cm^{-1} care provin din vibrația legăturii -C-H, banda de la 2239.82 cm^{-1} este specifică vibrației de întindere a legăturii -CN, banda de la 1543.51 cm^{-1} provine din vibrația de întindere a legăturii -CN proveniți din aditivii introduși în cauciuc. Banda de la 968.27 cm^{-1} provine din legătura dublă C=C (legătura 1.4 trans) dar și benzi intense la 1080.89 respectiv 459.75 cm^{-1} provenite din bioxidul de siliciu. În spectrul obținut pe deșeurile de NBR funcționalizat, pot fi evidențiate grupările funcționale provenite din PDMS și anume, picul de la 1259.29 cm^{-1} (reprezintă modul de încovoieră simetric al legăturii CH_3 provenit din gruparea Si- CH_3) și banda de la 799.51 cm^{-1} asociată legăturii CH_3 (rocking) din gruparea Si- CH_3 . Prezența acestor benzi demonstrează că deșeurile de NBR au fost funcționalizate cu succes.

Revendicări

1. Compozite polimerice **caracterizate prin aceea că**, sunt realizate prin amestecarea a: 175 părți de PVC virgin, 175 părți de PVC deșeu, 1 până la 5 părți de aditiv siliconic – Genioplast raportat la cantitatea totală de amestec de PVC virgin / PVC deșeu, 10 până la 20 părți de deșeu de NBR funcționalizat cu 10 părți de PDMS, prelucrabile în produse finite prin extrudare, compresiune, injecție, destinate realizării unor produse pentru industria de încălțăminte (tălpi, flecuri, rame, etc) dar și pentru fabricarea bunurilor de larg consum (garnituri de etanșare, furtun pentru irigații, etc).

2. Compozitele polimerice obținute conform revendicării 1 **caracterizate prin aceea că** sunt structuri pe bază de amestec PVC_v / PVC_d (raport 50:50) ranforsat cu pudră de cauciuc vulcanizat NBR modificat la suprafață cu polidimetilsiloxan și în prezența aditivului de procesare (Genioplast), cu proprietăți fizico-mecanice performante, rezistența la tracțiune, sfâșiere, abraziune, alungire la rupere/remanentă, modul la 100 și 300%, contracție redusă la formare, densitate mică, absorbție scăzută de umiditate, rezistență la îmbătrânire accelerată, compatibilitate/dispersie optimă între fazele componente, obținute la un preț de cost mai scăzut comparativ cu compozitele ce utilizează materiale virgine, pulberi/fibre anorganice, pudră de cauciuc devulcanizat, contribuind totodată la eliminarea/reducerea deșeurilor din materiale polimerice depozitate la groapa de gunoi în vederea protejării mediului înconjurător, resurselor naturale și a sănătății umane.