



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225360
(11) (B1)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 01 82
(21) PV 352-82
(32) (31) (33) 21 01 81
(WP C 08 L/227115), DDR

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 30 06 85

(51) Int. Cl.³
C 08 L 7/00,
C 08 L 9/00,
C 08 K 5/36

(75)
Autor vynálezu

HUBE HARRY dipl. chem., HALLE-NEUSTADT,
METZ OSTRAIN chem. ing., ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl. chem.,
URBAN OTTO dipl. chem., SCHKOPAU (DDR)

(54) Způsob omezení reverze kaučukových směsí

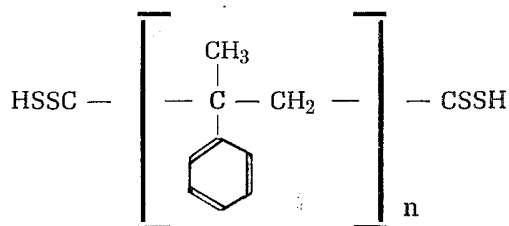
Vynález se týká způsobu omezení reverze kaučukových směsí na bázi přírodního kaučuku a nebo směsí přírodního a syntetického kaučuku pomocí vhodných polymerních přísad.

Je známo, že při vulkanizaci kaučukových směsí se s pokračující dobou vulkanizace zlepšují fyzikálněmechanické vlastnosti vulkanizátů, zůstávají však po určitou dobu konstantní a potom se opět zhoršují. Zhoršení je následkem reverze. Negativní změna fyzikálněmechanických vlastností vulkanizátů v oblasti reverze má velký význam pro kvalitativní parametry konečného produktu.

K zvýšení reverzní stálosti se v jistém rozsahu prosadily vulkanizační systémy, ve kterých je snížený obsah síry a zvýšený obsah urychlovačů vulkanizace. Takovéto systémy se vžily pod názvem systémy EV popřípadě Semi-EV (Beniska, Rosner: Plaste und Kautschuk 25 (1978) 10). Mají však řadu nevýhod. Zejména vysoké materiálové náklady a ve většině případů vyžadují vícestupňové mísení. V patentovém spisu NDR 1 27611 je popsáno použití emulzního kopolymeru butadien-styren, obsahujícího 10 až 20 hmotnostních procent vázaného styrenu, pro snížení reverze směsí na bázi přírodního kaučuku nebo syntetického 1,4-cis-polyisoprenu nebo

jejich směsí. Tento způsob je nevýhodný v tom, že změnou elastomerní báze jsou více nebo méně silně ovlivněny i jednotlivé fyzikálněmechanické vlastnosti vulkanizátu.

Je proto žádoucí najít takový způsob, při kterém by byla reverze ve směsích s přírodním kaučukem nebo směsích přírodního a syntetického kaučuku omezena a neměl výše uvedené nevýhody. Toho se dosahuje způsobem omezení reverze kaučukových směsí na bázi přírodního kaučuku a syntetického kaučuku, podle vynálezu, při kterém se síří sírou a aktivátory vulkanizace během 10 až 240 minut při 453 až 373 K spočívajícím v tom, že se ke směsi kaučuků přidává na 100 hmotnostních dílů kaučuku 5 hmotnostních dílů alifametylstyrenového oligomeru s karbodithioskupinami obecného vzorce



přičemž n je 2 až 8 s výhodou 4 až 6.

U způsobu podle vynálezu lze jako elastomer použít přírodní kaučuk a přírodní kaučuk ve směsi se syntetickými polymery konjugovaných dienů popřípadě kopolymery těchto dienů, například 1,4-cis-polyisopren, 1,4-cis-polybutadien, kopolymery butadien-styrene, kopolymery butadien-akrylonitril.

Alfametylstyrenový oligomer s karbodi-thioskupinami výše uvedeného strukturního vzorce (dále označovaný jako SAMS) je jemný prášek, který lze snadno zpracovávat do uvedených kaučukových směsí na známých mísících zařízeních. Je zbarven do růžova. SAMS je účinný ve spojení s obvyklými vulkanizačními systémy na bázi síry. Odbourávání sírných můstků, které lze pozorovat při delší vulkanizační době u přírodního i syntetického kaučuku je kompenzován částečným rozkladem SAMS za současného odevzdávání síry, což vede ke tvorbě nových sírných můstků.

Přísada SAMS ovlivňuje fyzikálněmechanické vlastnosti vzniklých vulkanizátů jen v malé míře a převážně kladně. Zpoždění reverze vede k lepším vlastnostem produktu, což je zajímavé pro četné oblasti použití.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na následujících příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

Na kalandru byly připraveny směsi z přírodního kaučuku podle níže uvedených receptur a byla provedena vulkanizace zkušebních těles v hydraulickém laboratorním lisu za uvedených podmínek.

Směs č.	1	2
přírodní kaučuk	100,0	100,0
saze R 300	40,0	40,0
kysličník zinečnatý	5,0	5,0
kyselina stearová	2,5	2,5
změkčovadlo SE	6,0	6,0
síra	2,6	2,6
sulfenamidový urychlovač		
Sulfenax CB	0,7	0,7
SAMS	5,0	—

Údaje jsou v hmotnostních dílech.

Vliv SAMS na zpoždění reverze byl zkoumán pomocí modulu 300 a tvorby tepla (heat-build-up) v závislosti na době vulkanizace při vulkanizační teplotě 145 °C. K tomu byl vypočítáván koeficient termostability:

$$\alpha = \frac{\Delta T}{M_{300}} = F(t)$$

Konstanta reverze R se získá z funkce $\alpha = \alpha_0 + R \cdot t$. Významem koeficientu α a R jako kritérií pro určení reverze

směsí se zabýval Kleemann: Plaste und Kautschuk, **25** (1978) 4. Výsledky pokusů jsou uvedeny níže.

Směs 1

dobu vulkanizace (v minutách)		30	60	120	180
pevnost v tahu	MPa	170	166	161	143
modul ₃₀₀	MPa	83	83	80	78
protažení při přetržení	%	485	475	480	445
rázová elasticita	%	58	57	57	57
tvrdost Shore A		56	56	55	55
ΔT		16,5	16,5	17,5	18,0
alfa		0,199	0,199	0,218	0,230

Směs 2

dobu vulkanizace (v minutách)		30	60	90	120
pevnost v tahu	MPa	207	181	161	155
modul ₃₀₀	MPa	81	72	60	59
protažení při přetržení	%	545	535	530	530
rázová elasticita	%	59	58	55	53
tvrdost Shore A		55	52	51	50
ΔT		16,2	18,8	22,7	25,3
alfa		0,200	0,261	0,378	0,436

Jak je patrné z modulu₃₀₀, ΔT a hodnot α způsobuje použití SAMS značné snížení reverze.

Příklad 2

Zde byly použity směsi přírodního a syntetického kaučuku. Jejich příprava a vulkanizace probíhala stejně, jako v příkladu č. 1.

Směs č.	3	4
přírodní kaučuk	17,36	17,91
Buna cis 132	13,02	13,43
Buna SB 150 H	13,02	13,43
saze R 300	17,36	17,91
kyselina stearová	0,87	0,89
kysličník zinečnatý	2,17	2,24
síra	1,08	1,12
Sulfenax CB 30	0,35	0,36
změkčovadlo SE	2,60	2,69
SAMS	2,17	—

Získaly se následující výsledky.

Směs č. 3

dobu vulkanizace (v minutách)		30	60	90	180
pevnost v tahu	MPa	112	104	110	111
modul ₃₀₀	MPa	83	85	85	83
protažení při přetržení	%	370	340	375	300
rázová elasticita	%	62	62	62	62
tvrdost Shore A		60	60	60	60
ΔT		19,7	19,2	18,5	19,2
alfa		0,237	0,226	0,213	0,231

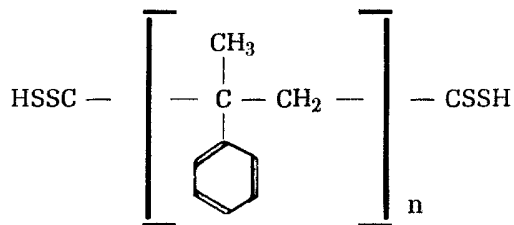
Směs č. 4

doba vulkanizace (v minutách)		30	60	120	180
pevnost v tahu	MPa	127	130	124	116
modul ₉₀₀	MPa	66	66	57	54
protažení při přetržení	%	475	475	500	495
rázová elasticita	%	60	60	56	56
tvrdost Shore A		56	56	54	54
ΔT		22,8	23,7	26,8	28,8
alfa		0,345	0,359	0,470	0,533

Z výsledků je patrné, že i u směsí přírodního a syntetického kaučuku způsobuje přidávání SAMS podstatné omezení reverze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob omezení reverze kaučukových směsí na bázi přírodního kaučuku a nebo směsí z přírodního a syntetického kaučuku, které se síťují sírou a aktivátory vulkanizace během 10 až 240 minut při 453 až 373 K, vyznačený tím, že se k směsi kaučuků přidává na 100 hmotnostních dílů kaučuku 2 až 5 hmotnostních dílů alfametylstyrenového oligomeru s karbodithioskupinami obecného vzorce.



přičemž n je 2 až 8, s výhodou 4 až 6.