

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235366**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424662**

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2018**

(51) Int.Cl.
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(54) **Kompozycja elastomerowa przeznaczona na magnetyczne i magnetoreologiczne
wyroby elastomerowe o polepszonych właściwościach mechanicznych
oraz sposób przygotowania tej kompozycji do wulkanizacji**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
26.08.2019 BUP 18/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(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 235366 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa przeznaczona na magnetyczne i magnetoreologiczne wyroby elastomerowe o polepszonych właściwościach mechanicznych oraz sposób przygotowania tej kompozycji do wulkanizacji.

Magnetoreologiczne kompozyty elastomerowe (MRE) to materiały sterowalne, złożone z cząstek ferromagnetycznych na przykład cząstek żelaza karbonylkowego (CIP) rozproszonych w niepolaryzowalnym ośrodku polimerowym. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego następuje wzrost modułu elastyczności oraz zwiększenie stabilności tych kompozytów, co określa się mianem efektu magnetoreologicznego. Większość badań nad MRE koncentruje się na osiągnięciu jak najlepszych właściwości magnetycznych i magnetoreologicznych.

Z opisu patentowego PL 210953 znana jest kompozycja elastomerowa etylenowo-propylenowa przeznaczona na wyroby gumowe o właściwościach magnetycznych i magnetoreologicznych, zawierająca na 100 części wagowych kauczuku etylenowo-propylenowego 2 części wagowe substancji sieciującej, po 0,5–2 części wagowych koagenta sieciowania oraz dyspergatora, a nadto 20–120 części wagowych napelnacza – tlenku żelaza Fe_3O_4 w postaci cząstek o rozmiarach nanometrycznych.

W opisie patentowym PL 218160 ujawniono kompozycję elastomerową etylenowo-oktenową przeznaczoną na wyroby gumowe o właściwościach magnetycznych i magnetoreologicznych, zawierającą na 100 części wagowych kauczuku etylenowo-oktenowego, 4 części wagowe substancji sieciującej w postaci nadtlenu dikumylu oraz 60–100 części wagowych napelnacza w postaci tlenku żelaza gamma $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z opisu tego wiadomo także, że jako napelniacz stosuje się także żelazo karbonylkowe.

Znana jest także, z opisu patentowego PL 226280, kompozycja elastomerowa etylenowo-propylenowa przeznaczona na wyroby gumowe o właściwościach magnetycznych i magnetoreologicznych, zawierająca na 100 części wagowych kauczuku etylenowo-propylenowego, 2 części wagowe substancji sieciującej w postaci nadtlenu dikumylu oraz 60–100 części wagowych napelnacza w postaci tlenku żelaza, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Natomiast w opisie patentowym PL 226281 ujawniono kompozycję elastomerową akrylonitrylowo-butadienową przeznaczoną na wyroby gumowe o właściwościach magnetycznych i magnetoreologicznych, zawierającą na 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylowo-butadienowego, 2 części wagowe merkaptobenzotiazolu, 2 części wagowe siarki S8, 5 części wagowych tlenku cynku i 1 część wagową stearyny, a nadto 60–100 części wagowych napelnacza w postaci tlenku żelaza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Mieszanki kompozycji elastomerowej przygotowuje się do wulkanizacji w drodze mieszania na walcarkach.

Często wadą kompozytów zawierających dużą ilość napelnacza magnetoaktywnego jest słaba wytrzymałość mechaniczna. Dotychczas mało uwagi poświęca się uzyskaniu kompozytów elastomerowych o właściwościach magnetycznych i magnetoreologicznych, wykazujących jednocześnie polepszone właściwości wytrzymałościowe. Celem wynalazku jest opracowanie składu oraz sposobu wytwarzania kompozycji elastomerowej na magnetyczne i magnetoreologiczne wyroby elastomerowe wykazujące polepszone właściwości wytrzymałościowe w porównaniu z właściwościami wytrzymałościowymi takich wyrobów otrzymywanych ze znanych kompozycji.

Kompozycja elastomerowa przeznaczona na magnetyczne i magnetoreologiczne wyroby elastomerowe o polepszonych właściwościach mechanicznych, na bazie kauczuku etylenowo-oktenowego, zawierająca napelniacz magnetoaktywny w postaci żelaza karbonylkowego w ilości 60 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz substancję sieciującą w postaci nadtlenu dikumylu, według wynalazku, zawiera nadto napelniacz wzmacniający w postaci sadzy piecowej szybko wyłaczającej (FEF) w ilości 5–20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, zaś nadtlenek dikumylu zawiera w ilości 2 części wagowe na 100 części wagowych kauczuku.

Sposób przygotowania kompozycji opisanej powyżej, do wulkanizacji, według wynalazku polega na tym, że mieszkankę składników kompozycji, uzyskaną w drodze wymieszania na walcarce, poddaje się przed procesem wulkanizacji dodatkowo wyłaczaniu przy prędkości wyłaczania 30–50 obrotów/minutę, w czasie nie dłuższym niż 1 minuta.

Kompozycja według wynalazku, przygotowana sposobem według wynalazku charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi tj. wytrzymałością na rozciąganie, wydłużeniem w chwili zerwania, wysoką twardością oraz współczynnikiem tłumienia, zachowując jednocześnie dobre właściwości magnetyczne. Zastosowanie procesu wyłaczania przyczynia się do znacznej popra-

wy stopnia zdyspergowania napelniaczy w ośrodku polimerowym oraz utworzenia uporządkowanej struktury łańcuchów makrocząsteczek. Zastosowanie napelniacza wzmacniającego w połączeniu z odpowiednią metodą przetwórstwa rozszerza potencjalne możliwości aplikacyjne tego rodzaju materiałów.

Materiały magnetyczne wytworzone z kompozycji według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w produkcji części motoryzacyjnych, między innymi tulei samochodowych, systemów regulacji kąta otwarcia drzwi, elementów zawieszenia pojazdów czy mocowań silnika, jako systemy aktywnego tłumienia drgań o regulowanej sztywności; czy układów absorbujących energię uderzenia.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia wykresy ilustrujące wytrzymałość na rozciąganie (TS) wulkanizatów otrzymanych w przykładach I–IV, fig. 2–3 przedstawiają wykresy ilustrujące twardość w skali Shore'a A oraz współczynnik tłumienia względnego w warunkach naprężeń ściskających wulkanizatów otrzymanych w przykładach I–IV, fig. 4–6 przedstawiają wyniki badań magnetycznych wulkanizatów otrzymanych w przykładach I–III, zaś fig. 7 i 8 przedstawiają zdjęcia struktury wulkanizatów otrzymanych z kompozycji zawierających 5 oraz 20% wagowych sadzy nie poddanych i poddanych procesowi wytłaczania.

Przykład I

Kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk etylenowo-oktenowy	–	100	części,
żelazo karbonylkowe	–	60	części,
sadza FEF gatunek N550	–	5	części,
nadtlenek dikumylu	–	2	części,

przygotowano przez zmieszanie jej składników na walcach laboratoryjnej przy parametrach walcarki: wymiary walców $D = 140$ mm i $L = 300$ mm, szybkość obrotowa

$V_p = 16 \text{ min}^{-1}$, frykcja $f = 1\text{--}1.2$ mm, w temperaturze 30°C .

Przygotowaną mieszankę podzielono na dwie części, z których jedną poddano dodatkowo procesowi wytłaczania za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej 19/10 DW (Brabender) przy prędkości wytłaczania: 30 obrotów/minutę, zakresie szybkości ścinania: $40\text{--}200 \text{ s}^{-1}$, czasie przebywania w wytłaczarni około 1 minuty.

Następnie z każdej kompozycji w prasie hydraulicznej zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 30 minut, po czym oznaczono właściwości mechaniczne wulkanizatów tj. naprężenie przy wydłużeniu względnym 100% (SE_{100}) i wydłużenie w chwili zerwania (E_b), które przedstawiono w tablicy oraz wytrzymałość na rozciąganie (TS), którą przedstawiono na fig. 1 rysunku. Zbadano także ich twardość metodą Shore'a A ($^\circ\text{Sh A}$) i tłumienie względne w warunkach naprężeń ściskających ($T_{\tau w}$), które przedstawiono na fig. 2 i 3 rysunku, określono magnetyzację wulkanizatu otrzymanego z kompozycji po wytłaczaniu, którą przedstawiono na fig. 4 rysunku. Dodatkowo na fig. 7 rysunku przedstawiono zdjęcie struktury wulkanizatu otrzymanego z kompozycji nie poddanej i poddanej procesowi wytłaczania.

Przykład II

Z kompozycji o składzie w częściach wagowych:

kauczuk etylenowo-oktenowy	–	100	części,
żelazo karbonylkowe (CIP)	–	60	części,
sadza FEF gatunek N550	–	10	części,
nadtlenek dikumylu	–	2	części,

przygotowano wulkanizaty postępując jak w przykładzie I. Właściwości wulkanizatów przedstawiono w tablicy oraz na fig. 1, 2 i 3 rysunku, magnetyzację wulkanizatu otrzymanego z kompozycji po wytłaczaniu przedstawiono na fig. 5 rysunku.

Przykład III

Kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk etylenowo-oktenowy	–	100	części,
żelazo karbonylkowe	–	60	części,
sadza FEF gatunek N550	–	15	części,
nadtlenek dikumylu	–	2	części,

przygotowano wulkanizaty postępując jak w przykładzie I. Właściwości wulkanizatów przedstawiono w tablicy oraz na fig. 1, 2 i 3 rysunku, magnetyzację wulkanizatu otrzymanego z kompozycji po wytłaczaniu przedstawiono na fig. 6 rysunku.

Przykład IV

Kompozycję o składzie w częściach wagowych:

kauczuk etylenowo-oktenowy	– 100 części,
żelazo karbonylkowe	– 60 części,
sadza FEF gatunek N550	– 20 części,
nadtlenek dikumylu	– 2 części,

przygotowano wulkanizaty postępując jak w przykładzie I. Właściwości wulkanizatów przedstawiono w tablicy oraz na fig. 1,2 i 3 rysunku, nie badano magnetyzacji wulkanizatów. Na fig.8 rysunku przedstawiono strukturę wulkanizatu otrzymanego z kompozycji nie poddanej i poddanej procesowi wytłaczania.

Równocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycje o składach przedstawionych poniżej:

kauczuk etylenowo-oktenowy	– 100 części,
nadtlenek dikumylu	– 2 części,

oraz

kauczuk etylenowo-oktenowy	– 100 części,
żelazo karbonylkowe	– 60 części,
nadtlenek dikumylu	– 2 części,

z których przygotowano wulkanizaty postępując jak w przykładzie 1.

Właściwości wulkanizatów otrzymanych z kompozycji referencyjnych przedstawiono w tablicy oraz na fig. 1,2 i 3 rysunku.

T a b e l a

Próbka	Zawartość (CIP) [phr]	Zawartość sadzy FEF N550 [phr]	SE ₁₀₀ [MPa]	EB [%]
Kompozyty przygotowane tradycyjne przy użyciu walcarki				
Próbka referencyjna	-	-	2,9	482
	60	-	3,2	294
Próbki napelnione sadzą FEF N550	60	5	3,4	177
		10	4,0	160
		15	4,6	140
		20	5,6	167
Kompozyty dodatkowo wytloczone				
Próbka referencyjna	-	-	3,0	488
	60	-	3,5	373
Próbki napelnione sadzą FEF N550	60	5	4,3	232
		10	4,9	246
		15	5,4	227
		20	5,9	215

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja elastomerowa przeznaczona na magnetyczne i magnetoreologiczne wyroby elastomerowe o polepszonych właściwościach mechanicznych, na bazie kauczuku etylenowo-oktenowego, zawierająca napelniaz magnetoaktywny w postaci żelaza karbonylowego w ilości 60 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz substancję sieciującą w postaci nadtlenu dikumylu, **znamienna tym**, że zawiera nadto napelniaz wzmacniający w postaci sadzy piecowej szybko wytłaczającej w ilości 5–20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, zaś nadtlenuk dikumylu zawiera w ilości 2 części wagowe na 100 części wagowych kauczuku.
2. Sposób przygotowania kompozycji o składzie przedstawionym w zastrzeżeniu 1, do wulkanizacji, **znamienny tym**, że mieszanke składników kompozycji, uzyskaną w drodze wymieszania na walcach, poddaje się przed procesem wulkanizacji dodatkowo wytłaczaniu przy prędkości wytłaczania 30–50 obrotów/minutę, w czasie nie dłuższym niż 1 minuta.

Rysunki

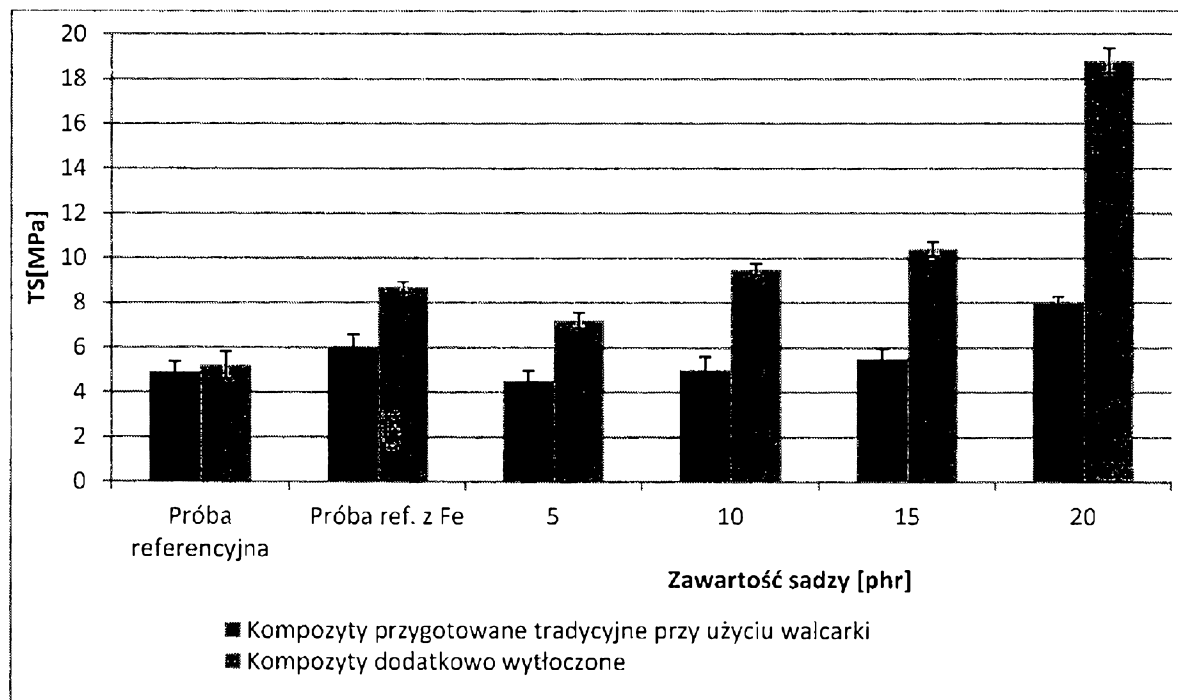


Fig. 1

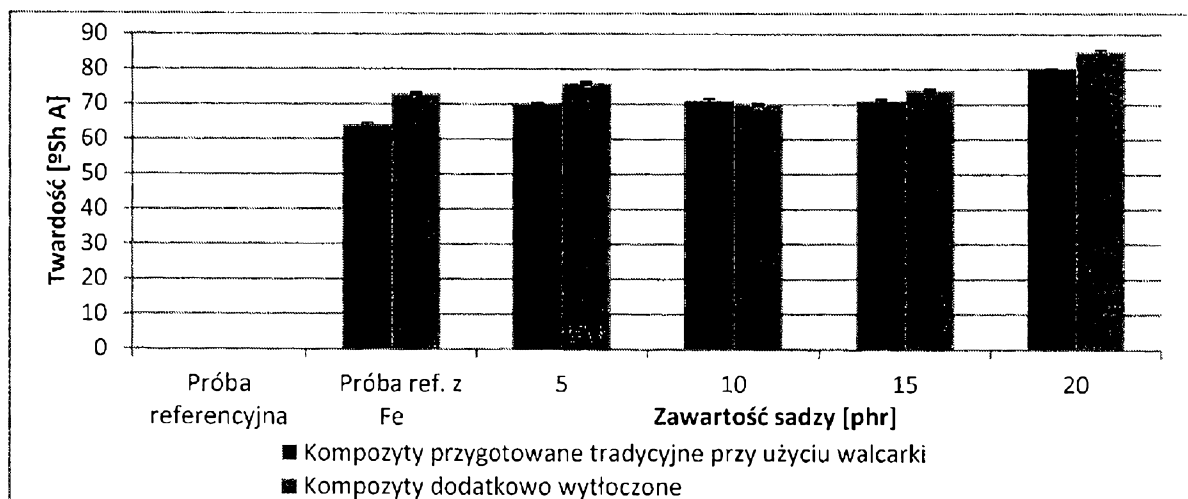


Fig. 2

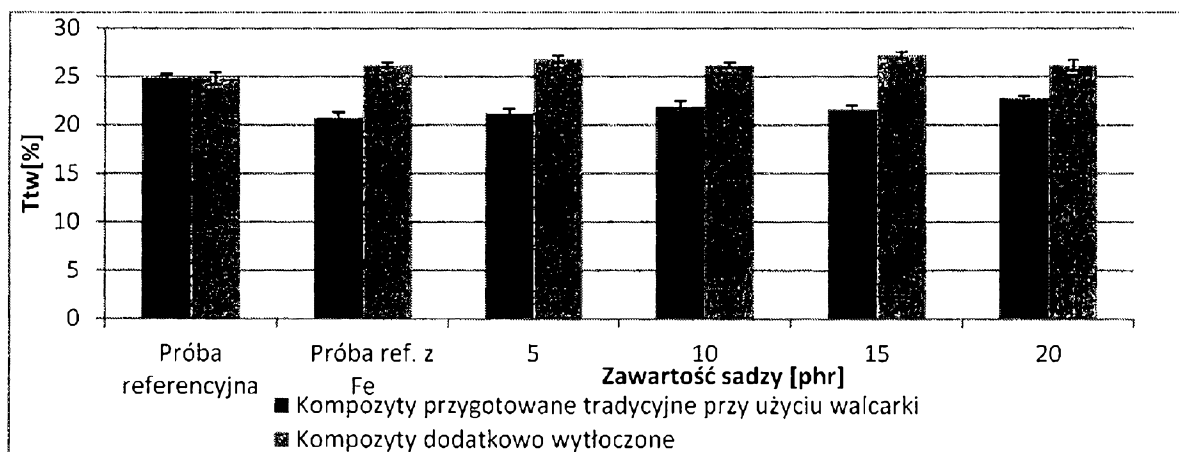


Fig. 3

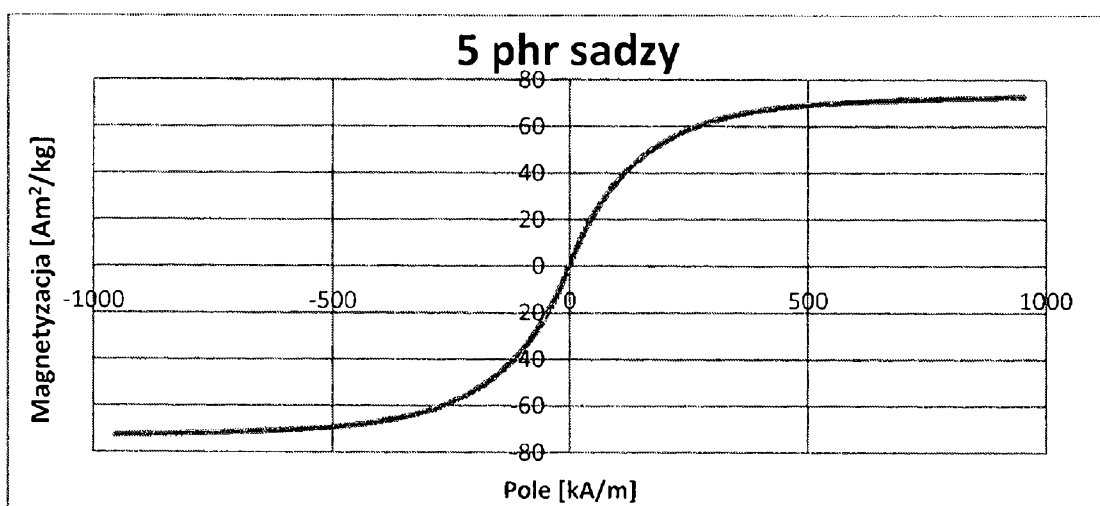


Fig. 4

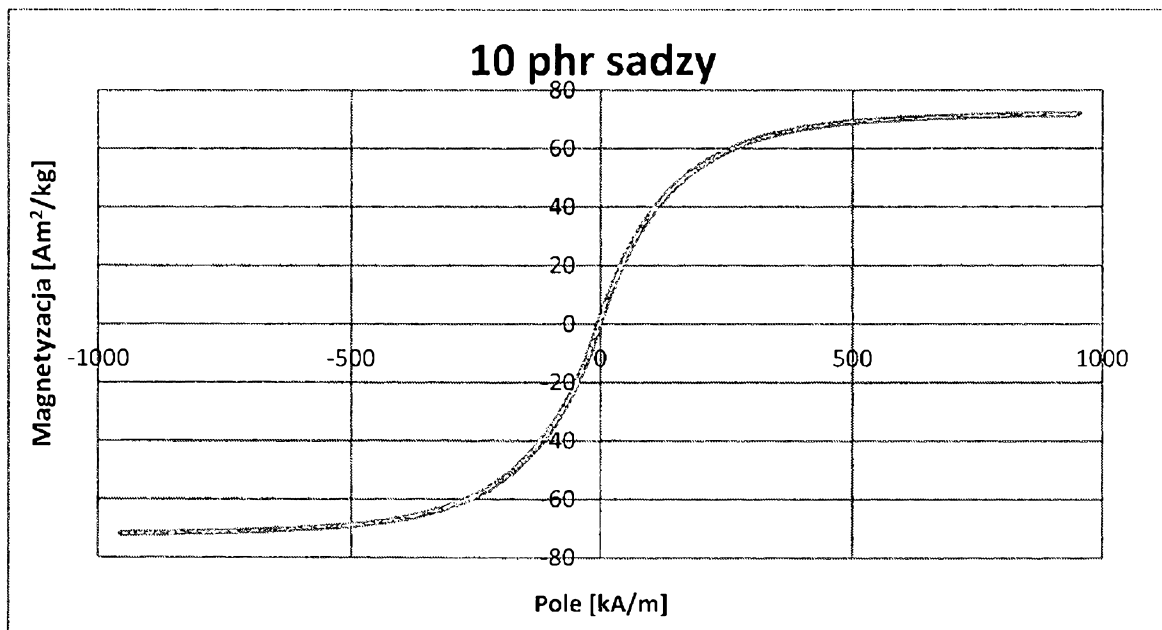


Fig. 5

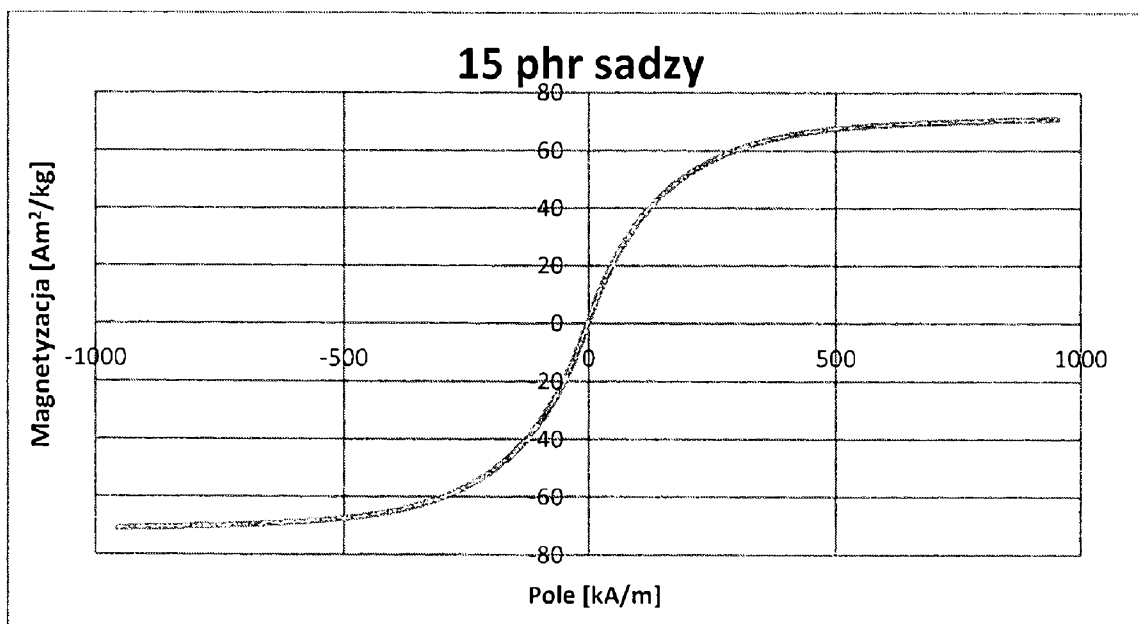


Fig. 6

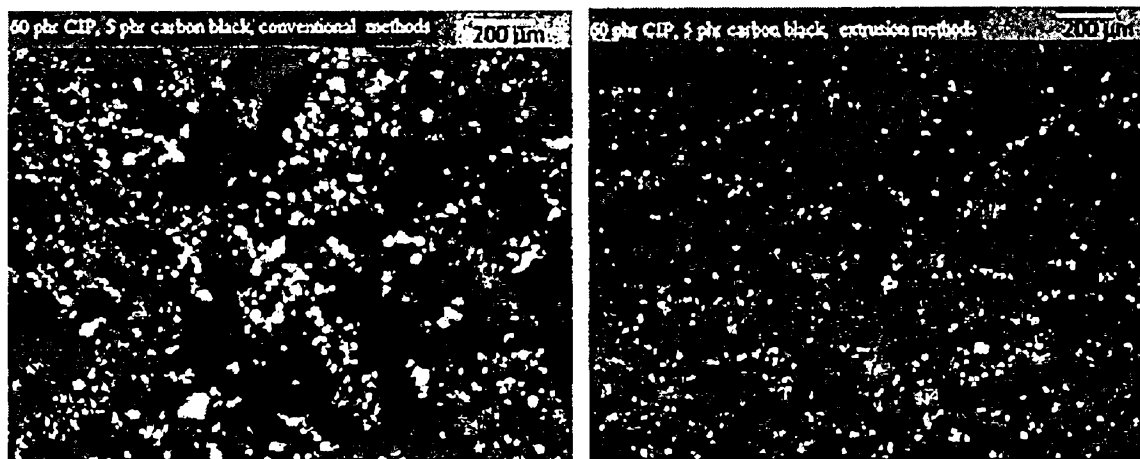


Fig. 7

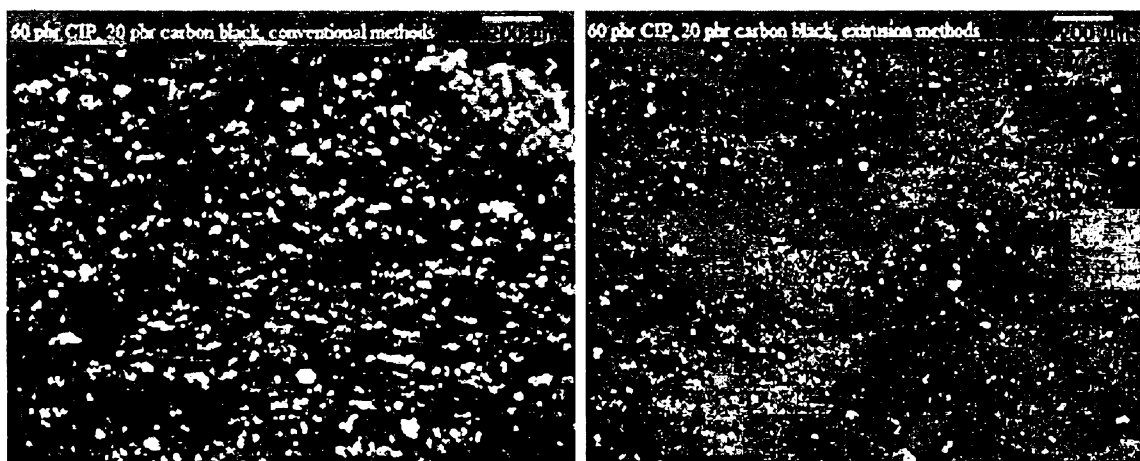


Fig. 8