



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198229
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 9/00
C 08 L 77/00

(22) Přihlášeno 02 03 77

(21) [PV 1385-77]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 03 76
(663453) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 05 83

(72)

Autor vynálezu

CORAN AUBERT YAUCHER

a PATEL RAMAN PURUSHOTTAMDAS, AKRON (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS (Sp. st. a.)

(54) Elastoplastické kompozice na bázi termoplastické
polyamidové pryskyřice a vulkanizovatelného kaučuku

1

Vynález se týká termoplastických kompozic a přesněji termoplastických elastomerních kompozic obsahujících směsi polyamidové pryskyřice a zesíťovaného kaučuku.

Termoplasty jsou kompozice, které lze lisovat nebo jinak tvarovat a znovu zpracovávat při teplotách nad jejich teplotou tání nebo měknutí. Termoplastické elastomery (elastoplasty) jsou materiály, které vykazují vlastnosti jak termoplastů, tak elastomerů, tj. zpracovávají se jako termoplasty, avšak mají fyzikální vlastnosti elastomerů. Tvarované výrobky mohou být vytvářeny z termoplastických elastomerů vytlačováním, vstřikováním nebo lisováním bez použití časově náročného vulkanizačního stupně potřebného u běžných vulkanizátů. Vyloučení doby nutné pro vulkanizaci přináší významné výhody při výrobě. Dále termoplastické elastomery je možno znovu zpracovávat, aniž by se musely regenerovat, a kromě toho mnohé termoplasty lze tepelně svářet.

Jsou známé tvarovatelné termoplastické kompozice na bázi nylonu a vulkanizovatelného kaučuku s vysokým obsahem nylonu, připravené z odpadního kordu do pneumatik, avšak tyto kompozice představují tuhé neelastomerní materiály s vysokou tuhostí a nízkou hodnotou protažení. Jsou také známé tvarovatelné termoplastické kompozice

2

na bázi nylonu a vulkanizovatelného kaučuku s vysokým obsahem kaučuku, přičemž tyto kompozice se vulkanizují v lisu s použitím formy (britské patenty č. 866 479 a č. 1 190 049 a francouzský patent číslo 1 592 857). Předpokládaný vynález se týká tvarovatelných termoplastických elastomerních kompozic na bázi polyamidové pryskyřice a zesíťovaného kaučuku.

Elastoplastické kompozice podle vynálezu jsou kompozice, které obsahují, vztaženo na 100 dílů hmot. celkové hmotnosti pryskyřice a kaučuku, směs 20 až 50 dílů hmot. termoplastické polyamidové pryskyřice, s výhodou typu polyamidu nebo polylaktamu, 80 až 50 dílů hmot. kaučuku zesíťovaného do rozsahu, který odpovídá obsahu gelu kaučuku alespoň 80 %, přičemž kaučukem je homopolymer 1,3-butadienu, kopolymer 1,3-butadienu se styrenem, vinylpyridinem, akrylonitrilem nebo methakrylonitrilem, nebo jejich směsí, a popřípadě 10 až 30 % hmot. změkčovačů polyamidové pryskyřice, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice. Tyto kompozice jsou zpracovatelné jako termoplasty a jsou elastomerní.

Kompozice podle vynálezu, jimž se dává přednost, představují směsi, v nichž množství kaučuku přesahuje množství polyamidové pryskyřice, zejména směsi obsahující

20 až 45 dílů hmot. termoplastické polyamidové pryskyřice a 80 až 55 dílů hmot. kaučuku. Kompozice jsou elastomerní a jsou zpracovatelné jako termoplasty, i kdyby byl kaučuk zesíťován do takového stupně, že je z 80 procent nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech pro nevulkanizovaný kaučuk, a zachovávají si termoplasticitu, i když je kaučuk zesíťován v takovém rozsahu, že je v podstatě úplně nerozpustný. Uvedené relativní podíly polyamidové pryskyřice a kaučuku jsou nutné, aby při dostatečném množství kaučuku vznikly elastomerní kompozice a při dostatečném množství pryskyřice byla zajištěna termoplastičita. Překročí-li množství kaučuku asi 80 dílů hmot. na 100 dílů celkové hmotnosti pryskyřice a kaučuku, není pryskyřice přítomna v dostatečném množství pro zajištění termoplasticity. Když klesne množství kaučuku v nepřítomnosti změkčovadla polyamidové pryskyřice asi pod 50 dílů hmot. na 100 dílů celkové hmotnosti pryskyřice a kaučuku, nebo když množství pryskyřice přestoupí 50 hmot. % kompozice, získávají se tvrdé, tuhé kompozice se sníženou houževnatostí. Směsi podle vynálezu jsou uvažovány jako směsi obsahující mikročástice zesíťovaného kaučuku dispergované v kontinuální pryskyřičné matici. Směsi podle vynálezu, jimž se zvláště dává přednost, obsahují zesíťovaný nitrilový kaučuk a vyznačují se houževnatostí vyjádřenou poměrem TS^2/E , kde TS je pevnost v tahu a E je modul pružnosti, alespoň o 50 % vyšší než je houževnatost podobné kompozice neobsahující změkčovadlo pryskyřice, avšak kde hmotnost pryskyřice přesahuje hmotnost kaučuku.

Jak bylo uvedeno, termoplastické elastomery podle vynálezu jsou kompozice na bázi kaučuku, v nichž podíl kaučuku ve směsi je zesíťován tak, aby obsah gelu činil 80 % a více a dosáhlo se hustoty příčné vazby 3×10^{-5} nebo více molů na cm^3 kaučuku. Vhodný postup pro vyhodnocení hustoty příčné vazby závisí na jednotlivých složkách přítomných ve směsích. Vlastnosti kompozic je možno zlepšit dalším zesíťováním kaučuku až se dosáhne v podstatě jeho úplné vulkanizace — tento stav je obvykle indikován obsahem gelu 96 % nebo více. Se zřetelem k tomu však v podstatě úplná želatinace uvedených 96 % (nebo více) není vždy nutným kritériem úplné vulkanizace produktu pro rozdíly v molekulové hmotnosti, distribuci molekulové hmotnosti a jiné proměnné u dienových kaučuků, což ovlivňuje stanovení gelu. Stanovení hustoty příčné vazby kaučuku je alternativní prostředek stanovení stupně vulkanizace vulkanizátu, avšak musí se provádět nepřímě, protože přítomnost pryskyřice ruší stanovení. V souladu s tím se zpracovává stejný kaučuk jako je přítomný ve směsi za podmínek, vzhledem k době, teplotě a množství vulkanizačního činidla, při nichž se dosáh-

ne úplné vulkanizace produktu, jak ukazuje jeho hustota příčné vazby, a tato hustota se přidělí směsi podobně zpracované. Hustoty příčné vazby asi 7×10^{-5} nebo více molů (počet příčných vazeb dělený Avogadrovým číslem) na cm^3 kaučuku jsou typické hodnoty pro úplně vulkanizovaný nitrilový kaučuk, avšak mohou dosahovat až spodní hodnoty asi 5×10^{-5} , zvláště pro polybutadienový kaučuk nebo polybutadien — styrenový kaučuk. Ovlivnění vulkanizace směsí představuje velmi podstatné zlepšení mechanických vlastností, přičemž toto zlepšení přímo souvisí s jejím praktickým využitím. Elastomerní kompozice s tak vysokou pevností jsou překvapivě ještě termoplastické oproti termosetickým elastomerům.

Vulkanizovatelné kaučuky, ačkoliv jsou termoplastické v nevulkanizovaném stavu, jsou normálně klasifikovány jako termosety, protože podléhají vytvrzování teplem a přecházejí do nezpracovatelného stavu. Produkty podle přítomného vynálezu, ačkoliv jsou zpracovatelné, připravují se ze směsí kaučuku a pryskyřice, na které se působí po takovou dobu a při takové teplotě, aby se dosáhlo zesíťování kaučuku nebo pomocí vulkanizačních činidel v množství a po dobu a při teplotě představující známé podmínky pro získávání vulkanizovaných produktů statickou vulkanizací kaučuku lisováním ve formách, avšak kaučuk podléhá želatinaci v rozsahu charakteristickém pro samotný kaučuk zpracovaný podobným způsobem. Je třeba se vyhnout použití termosetů v kompozicích podle vynálezu při současné mastikaci a vulkanizaci směsí. Tak například termoplastické kompozice podle vynálezu se přednostně připravují smísením směsí kaučuku, polyamidové pryskyřice a popřípadě vulkanizačních činidel, potom mastikací směsí při teplotě postačující pro vytvoření příčné vazby, přičemž se používá obvyklých zařízení pro mastikaci, například hnětacího stroje podle Banburyho nebo Brabendera, nebo určitých vytlačovacích strojů upravených pro míchání. Pryskyřice a kaučuk se smísí při teplotě dostačující ke změknutí polyamidové pryskyřice, nebo obecněji při teplotě nad její teplotou tání, je-li pryskyřice krystalická při normálních teplotách. Po dokonalém promísení pryskyřice a kaučuku se přidává v případě potřeby vulkanizační činidlo. Zahřívání a mastikace při teplotách vulkanizace je všeobecně dostačující pro dokončení vzniku příčné vazby během několika minut nebo i kratší doby, avšak požadují-li se kratší doby, je možno použít vyšších teplot. Vhodné teplotní rozmezí pro vytvoření příčné vazby se pohybuje v rozsahu asi od teploty tání polyamidové pryskyřice do teploty rozkladu kaučuku, což je obecně asi od 150 do 270 °C, přičemž maximální teplota poněkud kolísá v závislosti na typu kaučuku, přítomnosti antidegradačních činidel a době míchání. Typické rozmezí je asi od 160 do 250 °C a

přednost se dává rozmezí teplot asi od 180 do 230 °C. Pro získání termoplastických kompozic je důležité, aby míchání pokračovalo bez přerušení až do vzniku zesíťování. Nechá-li se po zastavení míchání proběhnout dosti značné zesíťování, lze získat termoplastické nezpracovatelné kompozice. Pro odborníky stačí několik jednoduchých pokusů s použitím vhodných kaučuků a vulkanizačních systémů, aby mohli určit jejich použitelnost pro přípravu zlepšených produktů podle vynálezu.

Pro přípravu kompozic podle vynálezu je možno použít jiných způsobů než dynamické vulkanizace směsí kaučuku a pryskyřice. Například kaučuk lze úplně vulkanizovat v nepřítomnosti pryskyřice, buď dynamicky, nebo staticky, rozmělnit na prach a míchat s pryskyřicí při teplotě nad její teplotou tání nebo měknutí. Za předpokladu, že zesíťované částice kaučuku jsou malé, dobře dispergované a ve vhodné koncentraci, je možno snadno získat kompozice v rozsahu podle vynálezu smísením zesíťovaného kaučuku a pryskyřice. Podle toho pojem „směs“ zde znamená směs obsahující dobře dispergované malé částice zesíťovaného kaučuku. Směs patřící mimo rozsah vynálezu, protože obsahuje částice kaučuku nedostatečně dispergované nebo příliš velké, může být rozmělněna zpracováním na dvouválcí za studena (pro snížení velikosti částic asi pod 50 mikrometrů, přednostně pod 20 mikrometrů a zejména pod 5 mikrometrů). Po dostatečném rozmělnění nebo rozetření na prášek se získají kompozice podle vynálezu. Často jsou nedostatky v dispergování a příliš velké částice kaučuku jasně zřejmé pouhému oku a lze je pozorovat na lisovaných deskách. K tomu dochází zvláště za nepřítomnosti pigmentů a plniv. V tomto případě rozmělněním na prášek a opětným lisováním se získá deska, u níž agregáty částic kaučuku nebo velké částice nejsou patrné nebo jsou daleko méně zřejmé pouhému oku a mechanické vlastnosti jsou značně zlepšeny.

Všechny kompozice podle vynálezu je možno zpracovávat v hnětacím stroji na produkty, z nichž po přenesení na rotující válce gumárenského dvouválce při teplotách nad teplotami měknutí nebo body krystalizace pryskyřičné fáze vznikají kontinuální desky. Desky se dají znovu zpracovat v hnětacím stroji po dosažení teplot nad teplotami měknutí nebo tání pryskyřičných fází. Materiál se opět převede do plastického stavu (stav roztavené pryskyřičné fáze), avšak tím, že se roztavený produkt nechá procházet přes válce gumárenského dvouválce, znovu se vytvoří kontinuální deska. Kromě toho je možno desku z termoplastické kompozice podle tohoto vynálezu řezat na kusy a lisovat, čímž se získá jednotlivá hladká deska s dokonalým spojením nebo stavením mezi kusy. Rozumí se zde termoplastická kompozice v uvedeném předchá-

zejším smyslu. Mimo to lze elastoplastické kompozice podle vynálezu zpracovávat dále tak, že se z nich mohou vytvářet výrobky vytlačováním nebo vstřikováním.

Je-li vhodným měřítkem stupně vulkanizace stanovení extrahovatelného podílu, získají se zlepšené elastoplastické kompozice zesíťováním směsí do takového rozsahu, že kompozice neobsahuje více než 20 % hmot. kaučuku extrahovatelného při teplotě místnosti rozpouštědlem, které rozpouští nevulkanizovaný kaučuk, a s výhodou obsahuje méně než 4 % hmot. extrahovatelného kaučuku a zvláště výhodně méně než 2 % hmot. extrahovatelného kaučuku. Všeobecně platí pro kaučuk nepodléhající samovulkanizaci, že čím je menší obsah extrahovatelného podílu, tím jsou lepší jeho vlastnosti, kdežto u samovulkanizujícího kaučuku se získají konvenční vlastnosti, je-li extrahovatelný podíl až do 20 %, avšak výhodnější kompozice buď s kaučukem nepodléhajícím samovulkanizaci, nebo s kaučukem samovulkanizujícím jsou ty, které mají nízký obsah extrahovatelného kaučuku. Obsah gelu udaný jako % gelu se stanoví postupem podle US patentu č. 3 203 937, podle něhož se stanovuje množství nerozpustného polymeru máčením vzorku v rozpouštědle pro kaučuk po dobu 48 hodin při teplotě místnosti a vážením vysušeného zbytku, přičemž se provádějí vhodné korekce založené na znalosti kompozice. Tak se získají korigované počáteční a konečné hmotnosti tím, že se od počáteční hmotnosti odečítá hmotnost rozpustných složek odlišných od kaučuku, například nastavovacích olejů, změkčovadel a složek pryskyřice rozpustných v organickém rozpouštědle. Nerozpustné pigmenty, plniva atd. se odečítají jak od počátečních, tak konečných hmotností.

Používá-li se hustoty příčné vazby jako měřítko stupně vulkanizace, která charakterizuje zlepšené elastoplastické kompozice, směs se podrobí zesíťování do takového rozsahu, který odpovídá zesíťování stejného kaučuku, jaký je ve směsi a který je staticky zesíťován za tlaku v lisu s použitím formy s takovým množstvím stejného případně přítomného vulkanizačního činidla, jaké je ve směsi a v takové době a při takové teplotě, aby se dosáhlo účinné hustoty příčné vazby v hodnotě větší než 3×10^{-5} molů na cm^3 kaučuku a spíše větší než 5×10^{-5} nebo dokonce výhodněji 1×10^{-4} molů na cm^3 kaučuku. Směs se potom dynamicky zesíťuje za podobných podmínek (se stejným množstvím popřípadě přítomného vulkanizačního činidla v závislosti na obsahu kaučuku ve směsi) nutných pro samotný kaučuk. Takto stanovenou hustotu příčné vazby lze považovat za měřítko rozsahu vulkanizace, která poskytuje zlepšené termoplasty. Nemělo by se však předpokládat — na základě skutečnosti, že množství vulkanizačního činidla závisí na obsahu kaučuku ve směsi a že je to množství poskytující

s kaučukem samotným výše uvedenou hustotu příčné vazby — že vulkanizační činidlo nereaguje s pryskyřicí nebo že nedochází k reakci mezi pryskyřicí a kaučukem. Mohou zde probíhat velmi významné reakce, ovšem v omezeném rozsahu. Avšak předpoklad, že hustota příčné vazby stanovená výše popsaným způsobem představuje užitečné přiblížení hodnotám hustoty příčné vazby elastoplastických kompozic, souvisí s termoplastickými vlastnostmi a se skutečností, že ze směsi může být odstraněn velký podíl pryskyřice extrakcí rozpouštědlem pro pryskyřici, například kyselinou mravenčí.

Hustota příčné vazby kaučuku se stanovuje pomocí rovnovážného botnání v rozpouštědle s použitím rovnice podle Flory-Rehnera (J. Rubber Chem. and Tech., 30, str. 929). Vhodné parametry rozpustnosti podle Hugginse pro dvojici kaučuk — rozpouštědlo použité při výpočtu byly získány z přehledného článku Sheehana a Bisio v J. Rubber Chem. and Tech., 39, 149. Je-li obsah extrahovaného gelu vulkanizovaného kaučuku nízký, je nutno použít korekce podle Buecheho, kde člen $r^{1/3}$ se násobí frakcí gelu [% gelu/100]. Hustota příčné vazby je polovinou účinné hustoty řetězce sítě v stanovené v nepřítomnosti pryskyřice. Hustotou příčné vazby vulkanizovaných směsí se proto dále rozumí hodnota stanovená výše popsaným způsobem se stejným kaučukem jaký je ve směsi. Ještě výhodnější směsi vyhovují oběma výše popsaným měřítkům stupně vulkanizace, totiž stanovení hustoty příčné vazby a procentického množství extrahovatelného kaučuku.

Vyhovujícím kaučukem pro postup podle vynálezu je v podstatě nepravidelný, nekrytalický kaučukovitý polymer ze skupiny homopolymeru 1,3-butadienu, kopolymeru 1,3-butadienu se styrenem, vinylpyridinem, akrylonitrilem nebo methakrylonitrilem, nebo směsí uvedeného homopolymeru s jedním nebo více uvedených kopolymerů, nebo směsí dvou nebo více uvedených kopolymerů. Komerčně dostupné kaučuky vhodné pro postup podle vynálezu jsou popsány v publikaci Rubber World Blue Book, 1975, Materials and Compounding Ingredients for Rubber, v tomto pořadí: nitrilový kaučuk na str. 416—430, polybutadienový kaučuk na str. 431—432 a styren-butadienový kaučuk na str. 452—460. Dává se přednost kopolymerům 1,3-butadienu s asi 15 až 60 % akrylonitrilu, obecně nazývaným nitrilový kaučuk. Při postupu podle vynálezu jsou vhodné jak nitrilové kaučuky nepodléhající samovulkanizaci, tak kaučuky samovulkanizující. Nitrilové kaučuky nepodléhající samovulkanizaci vyžadují, jak naznačuje jejich název, přítomnost vulkanizačních činidel, aby došlo k zesíťování kaučuku při teplotách zpracování v takovém rozsahu, že obsah gelu kaučuku je alespoň asi 80 %

nebo více. U samovulkanizujícího nitrilového kaučuku, jak udává jeho název, bude probíhat zesíťování při teplotách zpracování v nepřítomnosti vulkanizačních činidel (jiných než vulkanizačních činidel, které mohou být přirozeně přítomny) v takovém rozsahu, že obsah gelu kaučuku je alespoň asi 80 % nebo více. Kompozice podle vynálezu na bázi směsí, v nichž kaučukovou složkou je samovulkanizující nitrilový kaučuk, všeobecně vykazují lepší pevnosti v tahu, a proto se jim dává přednost. Směsi na bázi samovulkanizujícího nitrilového kaučuku mohou být dále zesíťovány pomocí konvenčních vulkanizačních činidel, jak je popsáno dále, což obvykle vede k dalšímu zvýšení pevnosti v tahu u vzniklé kompozice.

Zda je nitrilový kaučuk samovulkanizující nebo zda nepodléhá samovulkanizaci, nezávisí na obsahu akrylonitrilu nebo na viskozitě Mooney, ale je patrně přirozenou vlastností určitých kaučuků. Vhodný prostředek pro stanovení samovulkanizovatelnosti nitrilového kaučuku spočívá v tom, že se kaučuk podrobí mastikaci v hnětacím stroji podle Brabendera při teplotě 225 °C a pozoruje se jeho tendence k navulkanizování. Samovulkanizující nitrilové kaučuky obvykle navulkanizovávají za výše uvedených podmínek během 2 až 8 minut, kdežto kaučuky nepodléhající samovulkanizaci mohou být obecně podrobeny výše uvedenému zpracování po dobu 20 minut nebo více, aniž dochází k jejich navulkanizování. Při výše uvedeném navulkanizování ztrácí kaučuk svou schopnost udržovat kontinuálně tekutost hmoty v hnětacím stroji a místo toho se rozpadá na jemné částice s určitým množstvím drtě ve formě částíček, které vypadávají z hrdla hnětacího stroje při zdvihu horního přítlačného klínu, zatímco míchání pokračuje. Navulkanizovaný kaučuk nebo kaučuk podrobený mastikaci po dobu 20 minut, jak bylo popsáno, se vyklopí z hnětacího stroje, lisuje při teplotě 230 °C po dobu 5 minut a obsah gelu se stanoví extrakcí do dichlormethanu při teplotě místnosti. U samovulkanizujícího kaučuku bude obsah gelu asi kolem 80 % nebo více (hmotnost extrahovatelného podílu je 20 % nebo méně), kdežto kaučuk nepodléhající samovulkanizaci bude mít obsah gelu menší než 80 %.

Vhodné termoplastické polyamidové pryskyřice (nylon) jsou pevné polymery krystalické nebo pryskyřičné povahy, které mají vysokou molekulovou hmotnost a opakující se amidové jednotky v polymerním řetězci. Polyamidové pryskyřice je možno připravovat polymerizací jednoho nebo více ϵ -laktamů, například kaprolaktamu, pyrrolidonu, lauryllaktamu a laktamu aminoundekanové kyseliny a kondenzací dvojsytných kyselin a diaminů. Vhodné jsou nylony jak vláknotvorné, tak druhy pro lisování. Příklady těchto pryskyřic jsou: kaprolaktam (nylon-6), polylauryllaktam (nylon-12), po-

lyhexamethylenamid kyseliny adipové (nylon-6,6), polyhexamethylenamid kyseliny azelainové (nylon-6,9), polyhexamethylenamid kyseliny sebakové (nylon-6,10), polyhexamethylenisofthalamid (nylon-6,IP) a kondenzační produkt 11-aminoundekanové kyseliny (nylon-11). Další příklady vyhovujících polyamidových pryskyřic (zvláště těch, jejichž teplota měknutí je pod 275 °C) se popisují v publikacích Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, sv. 10, str. 919 a *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, sv. 10, str. 392–414. Při postupu podle vynálezu je možno s výhodou použít komerčně dostupných termoplastických polyamidových pryskyřic s lineárními polyamidovými pryskyřicemi, jejichž výhodné rozmezí teploty měknutí nebo tání je 160 až 230 °C.

Jednotlivé výsledky získané při výše popsaném postupu dynamické vulkanizace jsou funkcí jednotlivého vulkanizačního systému zvoleného pro kaučuk. Pro přípravu zlepšených termoplastických materiálů podle vynálezu jsou použitelná vulkanizační činidla a vulkanizační systémy, kterých se běžně používá pro vulkanizaci dienových kaučuků. Při postupu podle vynálezu je možno použít každého vulkanizačního činidla nebo vulkanizačního systému vhodného pro vulkanizaci dienových kaučuků, například peroxidu, azidu a dále vulkanizačních systémů chinoidních nebo s urychlenou sírou. Lze použít kombinace maleinimidu a peroxidického nebo disulfidického urychlovače. Vhodná vulkanizační činidla a vulkanizační systémy se uvádějí jako odkaz v popisu US patentu č. 3 806 558 (sloupec 3 až 4). Používá se dostatečných množství vulkanizačních činidel pro dosažení v podstatě úplné vulkanizace kaučuku, jak je určeno zvýšením pevnosti v tahu, hustotou příčné vazby, obsahem solu (procento extrahovatelného podílu) nebo jejich kombinací. Je třeba se vyvarovat použití nadbytečných množství vulkanizačních činidel, protože množství značně vyšší než jsou nutná pro úplnou vulkanizaci kaučuku mohou mít za následek zhoršení vlastností, například snížení hodnot tažnosti. S výhodou se používá peroxidických vulkanizačních činidel v menších množstvích spolu s jinými vulkanizačními činidly, jako je síra nebo bis-maleinimid za předpokladu, že celkové množství vulkanizačního činidla postačuje pro úplnou vulkanizaci kaučuku. Jako vulkanizačního prostředku lze použít také záření vysoké energie.

Především se doporučují vulkanizační systémy obsahující bis-maleinimid. Také se zvláště doporučují efektivní nebo semiefektivní vulkanizační systémy se sírou, které mají vysoké hodnoty poměru urychlovač/síra oproti konvenčním vulkanizačním systémům se sírou, v nichž množství síry přesahuje množství urychlovače.

Jedním aspektem vynálezu je přidávání

změkčovadla polyamidové pryskyřice do směsí, přičemž použité změkčovadlo rozšiřuje rozsah podílů pryskyřice ve směsi, zatímco se zachovává elastoplasticita. Například bez použití změkčovadla pryskyřice nemůže hmotnost pryskyřice překročit hmotnost kaučuku, aniž by došlo ke ztrátě kaučukovité elasticity, kdežto při použití změkčovadla pryskyřice může hmotnost pryskyřice přestoupit hmotnost kaučuku do takového rozsahu, že množství pryskyřice nezahrnuje více než 50 % hmot. z celkové kompozice a hmotnost změkčovadla nepřekračuje hmotnost pryskyřice. Obvykle činí množství popřípadě přítomného změkčovadla polyamidové pryskyřice 10 až 30 % hmot., vztaženo na celkovou směs. Je možno použít každého změkčovadla polyamidové pryskyřice. Změkčovadla typu sulfonamidů představují důležitou třídu změkčovadel polyamidové pryskyřice, například N-butylbenzensulfonamid, N-cyklohexyl-p-toluensulfonamid, o,p-toluensulfonamid, N-ethyl-o,p-toluensulfonamid a N-ethyl-o-toluensulfonamid.

Jiným aspektem vynálezu je přidávání prostředku proti stárnutí kaučuku ke směsi před dynamickou vulkanizací. Přítomnost tohoto prostředku chrání směs před tepelnou a/nebo oxidativní degradací, takže se získá směs s vynikajícími vlastnostmi. S výhodou se přidává prostředek proti stárnutí kaučuku na začátku cyklu míchání a pro dosažení většího účinku se více dává přednost postupu, při němž se prostředek proti stárnutí přidává při přípravě předsměsi s kaučukem a část předsměsi obsahující kaučuk a prostředek proti stárnutí se míchá s pryskyřicí. Pryskyřice pak taje a po dokončení míchání se kompozice podrobí výše popsané dynamické vulkanizaci. Vhodné prostředky proti stárnutí kaučuku se uvádí v publikaci *Rubber World Blue Book* (viz výše), str. 107–140.

Vlastnosti elastoplastických kompozic podle vynálezu je možno modifikovat buď před, nebo po vulkanizaci přidávkem přísad, jichž se obvykle používá při sestavování směsí na bázi dienového kaučuku, polyamidové pryskyřice nebo jejich směsí. Příklady těchto přísad jsou saze, kysličník křemičitý, kysličník titaničitý, barevné pigmenty, hlinka, kysličník zinečnatý, kyselina stearová, urychlovače, vulkanizační činidla, síra, stabilizátory, prostředky proti stárnutí, prostředky pro zpracování, adhezivní prostředky, prostředky pro zlepšení konfekční lepidlosti, změkčovadla kaučuku, vosk, inhibitory předvulkanizace, diskontinuální vlákna, například vlákna dřevné celulózy a nastavovací oleje. Zvláště se doporučuje přidávek sazí, změkčovadla kaučuku nebo obou přísad, výhodně před dynamickou vulkanizací. Přednost se dává spíše postupu, při němž se saze a/nebo změkčovadlo kaučuku přidávají při přípravě předsměsi s kaučukem a předsměs se pak míchá s pryskyřicí.

U elastoplastických kompozic zlepšuje přídavek sazí pevnost v tahu a přídavek změkčovadla kaučuku může zlepšit odolnost proti botnání v oleji, tepelnou stabilitu, hysterezi, náklady a trvalou deformaci. Aromatické, naftenické a parafinické nastavovací oleje jsou vhodná změkčovadla pro kaučuky typu polybutadienu a butadien-vinylarenu. Změkčovadla mohou také zlepšit zpracovatelnost. Co se týče vhodných nastavovacích olejů, uvádí se odkaz na publikaci Rubber World Blue Book (viz výše), str. 145–190. Množství přidávaného nastavovacího oleje závisí na požadovaných vlastnostech, přičemž horní mez závisí na kompatibilitě jednotlivého oleje a přísad směsi a tato mez je překročena tehdy, když dojde k vypocování nadbytku nastavovacího oleje. Typický přídavek nastavovacího oleje činí 5 až 75 dílů hmot. nastavovacího oleje na 100 dílů hmot. kaučuku a polyamidové pryskyřice. Obvykle se přidává asi 10 až 60 dílů hmot. nastavovacího oleje na 100 dílů hmot. kaučuku ve směsi, přičemž výhodná jsou množství asi 20 až 50 dílů hmot. nastavovacího oleje na 100 dílů hmot. kaučuku. Typické přídavky sazí jsou v rozmezí asi 20 až 100 dílů hmot. sazí na 100 dílů hmot. kaučuku a obvykle asi 25 až 60 dílů hmot. sazí na 100 dílů celkové hmotnosti kaučuku a nastavovacího oleje. Množství sazí, kterých lze použít, závisí, alespoň zčásti, na typu použitých sazí a množství použitého nastavovacího oleje. Množství nastavovacího oleje závisí, alespoň zčásti, na typu kaučuku. Kaučuky s vysokou viskozitou se dají nastavovat olejem do jeho vyššího obsahu. Pro nitrilový kaučuk se obvykle používá místo nastavovacího oleje změkčovadel polyvinylchloridového typu.

Elastoplastické kompozice podle vynálezu jsou upotřebitelné pro výrobu rozličných výrobků, například penumatik, hadic, pásů, těsnění, lisované pryže a výlisků. Výrobky z uvedených směsí se vyrábějí zejména vytlačováním, vstřikováním a lisováním. Směsi jsou také použitelné pro modifikování termoplastických pryskyřic, zvláště polyamidových pryskyřic. Směsi kompozic podle vynálezu s termoplastickými pryskyřicemi se připravují za použití obvyklého míchacího zařízení. Vlastnosti modifikované pryskyřice závisí na množství elastoplastické kompozice. Obvykle je to takové množství, že modifikovaná pryskyřice obsahuje 5 až 50 dílů hmot. kaučuku asi na 95 až 50 dílů celkové hmotnosti pryskyřice.

Tahové vlastnosti kompozic se stanovují v souladu se zkušebními postupy uvedenými v amerických normách ASTM D 638 a ASTM D 1566. Přibližná houževnatost se vypočte pomocí zkrácené Griffithovy rovnice $(TS)^2/E$ (TS = pevnost v tahu, E = modul pružnosti).

Pro podrobnosti se odkazuje na publikaci Fracture, redigovanou H. Liebowitzem a vydanou nakladatelstvím Academic Press, New

York, 1972, kapitola 6, Fracture of Elastomers od A. N. Genta. Kompozice jsou elastomerní, zpracovatelné jako termoplasty a lze je znovu zpracovávat, aniž by se musely regenerovat na rozdíl od obvyklých termoplastických vulkanizátů. Pojem „elastomerní“ uváděný zde v popisu a v definici předmětu vynálezu se vztahuje ke kompozici, která má pronikavou schopnost stahovat se zpět během 1 minuty na méně než 60 % své původní délky po protažení při teplotě místnosti na dvojnásobek své délky a po ponechání v klidu po dobu 1 minuty před odlehčením. Tato definice se úzce podobá definici pro kaučuk uvedené v amerických normách ASTM, sv. 28, str. 756 (D 1566): „Kaučuk ve svém modifikovaném stavu, bez ředidel, se stahuje zpět během 1 minuty na méně než 1,5násobek své původní délky, po protažení při teplotě místnosti (20 až 27 °C) na dvojnásobek své délky a po ponechání v klidu po dobu 1 minuty před odlehčením.“ Kompozice podle vynálezu, jimž se zvláště dává přednost, jsou kompozice na bázi kaučuku s hodnotami ustrnutí v tahu asi 50 % nebo nižšími. Výhodnější jsou kompozice na bázi kaučuku s tvrdostí 60 (nebo nižší) Shore D, nebo se 100% modulem 16,0 MPa nebo nižším, nebo s modulem pružnosti pod 200,0 MPa.

Příklady provedení

Typický postup přípravy elastoplastických kompozic podle vynálezu se provádí tak, že se kaučuk a polyamidová pryskyřice smíchají v udaných poměrech v hnětacím stroji Brabendera při teplotě olejové lázně, jak je uvedeno dále, po dobu postačující pro roztavení pryskyřice a vytvoření směsi, obvykle v rozmezí 2 až 6 minut. V dalším se teplotou míchání rozumí teplota olejové lázně, přičemž je nutno si uvědomit, že skutečná teplota směsi může kolísat. Je-li třeba, přidají se vulkanizační činidla pro zesíťování kaučuku a míchání pokračuje až se dosáhne maximální konzistence v hnětacím stroji podle Brabendera, obvykle po dobu 1 až 5 minut, a potom ještě 2 minuty. Pořadí při míchání se může měnit, ale všechny přísady se mají přidávat a míchat před tím, než se projeví podstatná vulkanizace. Vulkanizovaná, avšak termoplastická kompozice se vyjme, zpracuje na desky na dvouválcí (nebo stlačením v lisu), převede se zpět do hnětacího stroje podle Brabendera a míchá se při stejné teplotě po dobu 2 minut. Hmotu se znovu zpracuje na desky a pak lisuje při teplotě 200 až 270 °C a před vyjmutím se ochlazuje na teplotu pod 100 °C za tlaku. Vlastnosti lisované desky se měří a zaznamenávají. V dále uváděných příkladech se zachovává výše uvedený postup, pokud není vyznačen jiný.

Přísady použité do směsí podle vynálezu jsou: N'-(1,3-dimethylbutyl)-N'-(fenyl-p-fenylendiamin (Santoflex[®] 13 — prostředek

proti stárnutí), polymerizovaný 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (Flectol[®] H — prostředek proti stárnutí), m-fenylen-bis-maleinimid (HVA-2), 2-(morfolinotio)benzothiazol (Santocure[®] — MOR urychlovač), tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) a 2-bis-benzothiazylsulfid (MBTS). Všechny přísady včetně pryskyřice a kaučuku uváděné v tabulkách jsou v hmotnostních dílech. Tabulky I až IX ilustrují složení kompozic podle vynálezu a jejich vlastnosti.

Údaje v tabulce I představují kompozice podle vynálezu obsahující 66,7 dílu hmot. nitrilového kaučuku a 33,3 dílu hmot. polyamidové pryskyřice. Polyamidovou pryskyřici tvoří Nylon 6,9, polyhexamethylenamid kyseliny azelaové, s teplotou tání 210 °C, který je kondenzačním produktem hexamethylendiaminu a azelaové kyseliny nebo jejího esteru. Nitrilový kaučuk označený jako A je kopolymer nepodléhající samovulkanizaci, a to kopolymer 1,3-butadienu a 41 % hmot. akrylonitrilu, s viskozitou Mooney (ML + 4) = 60. Nitrilový kaučuk označený jako B je samovulkanizující kopolymer 1,3-butadienu a 41 procent hmotnostních akrylonitrilu, s viskozitou Mooney (MI 1 + 4) = 80. Nitrilový kaučuk B, je-li zahříván samotný při teplotě 225 °C, podléhá samovulkanizaci (navulkanizovává během 5 minut) v takovém rozsahu, že obsah gelu kaučuku činí asi 85 % (15 % hmot. kaučuku lze extrahovat do dichlormethanu).

Elastoplastické kompozice se připravují podle typického postupu popsaného výše při teplotě 210 °C v hnětacím stroji podle Brabendera a při rychlosti míchání 80 otáček za minutu. Před přidáním vulkanizačního činidla (HVA-2) se přidává prostředek proti stárnutí kaučuku (0,67 dílu hmot. Flectolu H). Kompozice ze směsí 1 a 7 neobsahují vulkanizační činidlo, kdežto ve směsích 2 až 6 a 8 až 12 množství přidávaného vulkanizačního činidla (HVA-2) se mění.

Hodnoty tabulky I ukazují, že vlastnosti kompozic obsahujících kaučuk nepodléhající samovulkanizaci se značně zlepší přidávkou vulkanizačního činidla. Zvýšení pevnosti v tahu (TS) o 100 % nebo i více se dosahuje přidávkou 0,67 dílu hmot. vulkanizačního činidla a vlastnosti se dále zlepšují se zvyšujícím se množstvím vulkanizačního činidla. Houževnatost, vyjádřená poměrem (TS)²/E, se zvyšuje po přidávku vulkanizačního činidla a dále se zvyšuje až do 5,33 dílu hmot. vulkanizačního činidla. Směs 7 ilustruje kompozici podle vynálezu připravenou ze samovulkanizujícího nitrilového kaučuku, přičemž tato kompozice má vynikající vlastnosti, zvláště vysokou houževnatost. Přidávkou vulkanizačního činidla se získají kompozice pouze s nepatrně vyšší pevností, ale s podstatně vyšší tuhostí. Houževnatost kompozice klesá se zvyšujícím se obsahem vulkanizačního činidla.

TABULKA I

Směs čís.	Nitrilový kaučuk	Vulk. činidlo (HVA-2) hmot. díly	Pevnost v tahu (TS) MPa	100% modul MPa	Modul pružnosti (E) MPa	Houževnatost (TS) ² /E MPa	Tažnost %
1	A	0	4,9	4,3	10,0	2,4	180
2	A	0,67	11,1	10,2	47,7	2,6	120
3	A	1,33	14,4	11,5	72,0	2,9	170
4	A	2,67	14,6	12,2	66,9	3,2	150
5	A	5,33	17,4	15,3	87,6	3,5	130
6	A	10,67	17,7	16,3	119,4	2,6	110
7	B	0	19,9	9,5	49,1	8,1	360
8	B	0,17	21,0	10,3	60,1	7,3	330
9	B	0,35	21,2	10,5	61,1	7,4	330
10	B	0,67	23,3	11,6	90,8	6,0	310
11	B	1,33	23,6	12,0	95,7	5,8	340
12	B	2,67	20,0	14,0	127,1	3,1	200

Směs čísl. 1 až 6 obsahuje nitrilový kaučuk typu A a směs čísl. 7 až 12 obsahuje nitrilový kaučuk typu B

Tabulka II ilustruje elastoplastické kompozice podle vynálezu s obsahem 15 různých nitrilových kaučuků nepodléhajících samovulkanizaci. Polyamidová pryskyřice je stejná jako v tabulce I a kompozice se připravují stejným způsobem. Všechny kompozice obsahují 66,7 dílu hmot. kaučuku, 33,3 dílu hmot. Nylonu — 6,9, 0,67 dílu hmot. Flectolu H a u vulkanizovaných kompozic je navíc ještě obsaženo 0,67 dílu hmot. HVA-2. Pro nitrilový kaučuk jsou v tabulce uvedeny dále obsah akrylonitrilu (AN) a viskozita Mooney. Směsi označené lichými čís-

ly jsou kontrolní směsi obsahující prostředek proti stárnutí, ale žádné vulkanizační činidlo a směsi označené sudými čísly ilustrují kompozice podle vynálezu, v nichž je kaučuk zesíťován mastikací za přidávku vulkanizačního činidla při teplotě 210 °C po dobu 6 až 8 minut. Kompozice se pak lisují na desky o tloušťce asi 2 až 3 mm při teplotě 255 °C a před vyjmutím se chladí za tlaku. Obsah gelu (% hmot. podílu nerozpustného v metylénchloridu) kompozic bez vulkanizačního činidla se stanovuje se stejným kaučukem a za podobných podmínek,

ale v nepřítomnosti pryskyřice. Hustota příčné vazby kompozic obsahujících vulkanizační činidlo je větší než 7×10^5 molů na cm^3 kaučuku. Z hodnot v tabulce vyplývá, že přidavek vulkanizačního činidla způsobuje podstatné zvýšení pevnosti v tahu, obecně o 100 % i více. Kompozice s obsahem vulkanizovaného kaučuku mají také vyšší

odolnost botnání v oleji. Procentové údaje botnání v oleji představují zvětšení rozměru vzorku máčeného v oleji (1361 g) při teplotě 150 °C po dobu 48 hodin. Údaje tabulky naznačují, že kompozice podle vynálezu je možno připravit ze všech nitrilových kaučuků bez ohledu na obsah akrylonitrilu kaučuku nebo jeho viskozitu Mooney.

TABULKA II

Směs čís.	Nitril. kaučuk		Obsah gelu, %	Pevnost v tahu MPa	100% modul MPa	Houževnatost (TS) ² /E MPa
	Obsah akry- lonitrilu % hmot.	Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C)				
1	22	70	59	4,0	—	2,1
2				9,4	7,7	2,3
3	28	50	61	3,2	—	1,2
4				8,5	7,8	2,2
5	33	25	48	1,7	1,7	0,9
6				7,6	7,0	2,1
7	33	40	74	5,8	—	3,3
8				9,1	—	0,8
9	33	55	71	5,9	5,6	2,9
10				13,6	10,1	3,5
11	39	47	53	2,2	2,2	1,2
12				7,5	7,0	1,9
13	39	50	64	4,6	4,2	1,8
14				14,4	9,4	4,0
15	39	57	62	4,4	4,1	1,8
16				13,4	11,2	2,0
17	39	80	70	7,4	6,7	2,6
18				16,7	12,1	2,1
19	41	60	45	4,9	4,3	2,4
20				10,6	9,6	1,9
21	41	80	66	7,3	6,3	2,9
22				12,8	11,1	1,5
23	45	48	52	5,0	3,9	3,4
24				9,4	9,1	1,7
25	45	60	47	4,1	4,0	1,5
26				13,1	10,3	3,3
27	45	60	33	7,5	5,4	3,7
28				13,6	10,8	2,6
29	51	55	61	6,5	—	2,2
30				13,4	—	1,6

Tabulka II — pokračování

Směs čís.	Nitril. kaučuk		Obsah gelu, %	Modul pružnosti MPa	Tažnost %	Botnění v oleji, %
	Obsah akry- lonitrilu % hmot.	Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C)				
1	22	70	59	7,5	70	42
2				37,8	150	25
3	28	50	61	8,4	80	38
4				32,8	130	25
5	33	25	48	3,4	190	14
6				28,1	120	9
7	33	40	74	10,2	80	20
8				108,5	50	17
9	33	55	71	12,0	130	21
10				53,6	200	16
11	39	47	53	3,9	150	14
12				29,1	110	13
13	39	50	64	12,0	130	9
14				52,4	240	7
15	39	57	62	10,9	140	14
16				89,1	180	14
17	39	80	70	21,0	130	17
18				130,3	240	12
19	41	60	45	10,0	180	14
20				57,7	120	13
21	41	80	66	18,5	160	11
22				109,2	160	11
23	45	48	52	7,4	220	13
24				51,3	110	10
25	45	60	47	11,0	170	2
26				52,4	190	0
27	45	60	33	15,3	280	9
28				71,6	210	7
29	51	55	61	19,5	100	7
30				110,2	90	6

Tabulka III objasňuje elastoplastické kompozice podle vynálezu obsahující 8 různých samovulkanizujících kaučuků. Směsi označené lichými čísly obsahují 66,7 dílu hmot. nitrilového kaučuku, 33,3 dílu hmot. Nylo-nu 6,9 a 0,67 dílu hmot. Flectolu H. Směsi označené sudými čísly obsahují stejné přísady jako směsi s lichými čísly, avšak kromě toho obsahují 0,67 dílu hmot. HVA-2. Všechny směsi se podrobí mastikaci v hnětacím stroji podle Brabendera při teplotě 210 °C a při celkové době míchání v rozmezí 6 až 8 minut typickým postupem, jak je vysvětleno výše. Kompozice se pak lisují na desky o tloušťce 2 až 3 mm při teplotě 255 °C a před vyjmutím se chladí za tlaku. Obsah gelu (hmot. % podílu nerozpustné-

ho v metylénchloridu) kompozic bez vulkanizačního činidla se stanovuje se stejným kaučukem a za podobných podmínek, ale v nepřítomnosti pryskyřice. Hustota příčné vazby kompozic obsahujících vulkanizační činidlo je větší než 7×10^{-5} molů na cm^3 kaučuku. Údaje tabulky naznačují, že samovulkanizující kaučuky poskytují termoplastické elastomerní kompozice s vynikajícími vlastnostmi bez přídavku vulkanizačních činidel. Přídavek vulkanizačního činidla zvyšuje pevnost v tahu, 100% modul a modul pružnosti. Vlastnosti kompozic jsou podobné bez ohledu na obsah akrylonitrilu a viskozitu Mooney nitrilového kaučuku přítomného ve směsi.

TABULKA III

Směs čís.	Nitril. kaučuk Obsah akry- lonitrilu % hmot.	Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C)	Obsah gelu, %	Pevnost v tahu MPa	100% modul MPa	Modul pružnosti MPa
1	21	80	83	15,0	8,6	52,6
2				15,7	10,4	81,3
3	29	30	81	16,6	9,8	37,9
4				21,7	11,7	101,4
5	33	80	83	17,2	9,0	50,0
6				19,8	11,5	120,1
7	33	95	91	17,9	9,1	36,5
8				19,7	11,4	100,4
9	41	50	89	17,2	9,6	43,2
10				21,8	11,6	91,9
11	41	80	85	19,9	9,5	49,1
12				23,6	12,0	123,8
13	41	95	86	13,8	8,7	30,0
14				15,7	10,7	81,0
15	43	95	93	18,4	9,5	39,9
16				20,9	11,6	90,2

TABULKA III

Směs čís.	Nitril. kaučuk Obsah akry- lonitrilu % hmot.	Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C)	Obsah gelu, %	Houževna- tost (TS) ² /E MPa	Tažnost %	Botnání v oleji %
1	21	80	83	4,3	280	29
2				3,0	230	26
3	29	30	81	7,3	250	27
4				4,6	290	21
5	33	80	83	5,9	300	15
6				3,3	290	16
7	33	95	91	8,8	300	16
8				3,9	250	18
9	41	50	89	6,8	290	11
10				5,2	320	7
11	41	80	85	8,1	360	6
12				4,5	360	5
13	41	95	86	6,3	230	10
14				3,0	240	13
15	43	95	93	8,5	310	10
16				4,8	270	13

Údaje v tabulce IV ilustrují kompozice obsahující různé podíly nitrilového kaučuku a polyamidové pryskyřice. Nitrilový kaučuk je samovulkanizující kaučuk s obsahem 43 proc. hmot. akrylonitrilu s viskozitou Mooney 95. Polyamidová pryskyřice je Nylon 6,9. Kompozice se připravují stejným postupem použitým u směsí z tabulek I až III. Z hodnot tabulky vyplývá, že pevnost v ta-

hu a modul klesá se zvyšujícím se podílem kaučuku. Údaje tabulky dále naznačují, že houževnatost kompozic, daná poměrem (TS)²/E, je v podstatě stejná až do 40 dílů hmot. kaučuku, ale mění se podstatně skokem při dosažení množství kaučuku 50 dílů hmot. a od této hodnoty se houževnatost zvyšuje s obsahem kaučuku.

TABULKA IV

Směs číslo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nitril. kaučuk	20	30	40	50	60	66,7	70	75	80
Nylon 6.9	80	70	60	50	40	33,3	30	25	20
Flectol H	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,67	0,7	0,75	0,8
HVA-2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,67	0,7	0,75	0,8
Rychlost míchání otáčky/min	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Teplota míchání °C	210	210	210	210	210	210	210	210	210
Pevnost v tahu MPa	35,8	30,0	25,2	23,4	21,9	20,2	19,0	18,0	15,4
100% modul MPa	30,8	27,1	21,4	16,0	12,9	10,8	13,5	9,4	7,5
Modul pružnosti MPa	631,1	420,4	353,3	195,9	123,2	78,5	65,4	46,3	22,8
Tažnost, %	240	240	260	300	320	320	190	240	250
Houževnatost (TS) ² /E MPa	2,0	2,1	1,8	2,8	3,9	5,2	5,5	7,0	10,4
Ustrnutí v tahu, %	86	83	73	58	44	33	32	21	16

Tabulka V objasňuje elastoplastické kompozice podle vynálezu, obsahující různé polyamidové pryskyřice. Ve směsích 1 a 2 je polyamidovou pryskyřicí polyhexamethylenisofthalamid s teplotou tání 220 °C (Nylon IP), ve směsích 3 a 4 polykaprolaktam s teplotou tání 216 °C (Nylon 6), ve směsích

5 kopolymer Nylonu 6 a Nylonu 6,6 s teplotou tání 243 °C (Nylon 6-6,6) a ve směsích 6 a 7 polyhexamethylenamid kyseliny adipové s teplotou tání 264 °C (Nylon 6,6). Kompozice se připravují typickým postupem.

TABULKA V

Směs čís.	1	2	3	4	5	6	7
Nitrilový kaučuk	60 ¹	60 ¹	60 ¹	66,7 ¹	60 ²	60 ³	60 ³
Nylon IP	40	40	—	—	—	—	—
Nylon 6	—	—	40	33,3	—	—	—
Nylon 6-6,6	—	—	—	—	40	—	—
Nylon 6,6	—	—	—	—	—	40	40
HVA-2	0	2	2	0,67	0,6	—	1,2
Prostředek proti stárnutí	0,6 ⁴	0,6 ⁴	0,6 ⁴	—	0,6 ⁵	1,2 ⁵	1,2 ⁵
Teplota míchání, °C	220	220	220	220	250	270	270
Pevnost v tahu, MPa	17,9	27,1	21,8	21,9	15,9	7,4	21,6
100% modul, MPa	16,2	21,7	17,7	13,6	14,3	—	18,4
Modul pružnosti, MPa	170,7	334,1	168,7	103,4	154,6	82,2	330,5
Tažnost, %	150	190	180	260	140	70	180
Houževnatost (TS) ² /E, MPa	1,9	2,2	2,8	4,6	1,6	0,7	1,4
Tvrdost Shore D	—	—	—	43	46	40	55
Ustrnutí v tahu, %	—	—	—	31	49	—	45

¹ Samovulkanisující nitrilový kaučuk, obsah akrylonitrilu 43 % hmot., viskozita Mooney 95.

² Nitrilový kaučuk nepodléhající samovulkanizaci, obsah akrylonitrilu 45 % hmot., viskozita Mooney 60. Vulkanizační systém obsahuje 0,15 dílu MBTS.

³ Nitrilový kaučuk nepodléhající samovulkanizaci, obsah akrylonitrilu 39 % hmot., viskozita Mooney 50.

⁴ Santoflex 13.

⁵ Flectol H.

Tabulka VI ilustruje termoplastické elas-

tomerní kompozice podle vynálezu obsahující styren-butadienový kaučuk. Kaučuk je za studena polymerizovaný butadien-styrenový kaučuk s obsahem vázaného styrenu 23,5 % a jmenovitou viskozitou Mooney 52. Kompozice, v nichž se poměr kaučuku a polyamidové pryskyřice mění, se připravují typickým výše popsaným postupem. Údaje tabulky naznačují, že při zvyšujícím se podílu Nylonu se získají kompozice s vyšší pevností a tuhostí. Oproti výsledkům získaným s nitrilovým kaučukem nezvyšuje se houževnatost se zvyšujícím se podílem styren-butadienového kaučuku (SBR).

TABULKA VI

Směs čís.	1	2	3	4	5	6
SBR-1502	80	75	70	66,7	60	50
Nylon 6,9	20	25	30	33,3	40	50
HVA-2	0,8	0,75	0,7	0,67	0,6	0,5
Flectol H	0,8	0,75	0,7	0,67	0,6	0,5
Rychlost míchání, otáčky/min.	80	80	80	80	80	80
Teplota míchání, °C	210	210	210	210	210	210
Teplota lisování, °C	255	255	255	255	255	255
Pevnost v tahu, MPa	6,3	6,9	8,6	10,9	14,9	18,7
100% modul, MPa	5,2	6,0	7,5	8,9	10,9	15,2
Modul pružnosti, MPa	23,9	34,1	53,4	66,4	96,6	160,0
Tažnost, %	140	130	140	160	200	200
Houževnatost (TS) ² /E, MPa	1,7	1,4	1,4	1,8	2,3	2,2

Tabulka VII objasňuje kompozice podle vynálezu obsahující polybutadienový kau-

čuk. Kompozice se připravují typickým postupem.

TABULKA VII

Směs č.	1	2
Polybutadienový kaučuk ¹	66,7	—
Polybutadienový kaučuk ²	—	66,7
Nylon 6,9	33,3	33,3
Flectol H	0,67	0,67
HVA-2	0,67	0,67
Rychlost míchání otáčky/min.	80	80
Teplota míchání, °C	210	210
Pevnost v tahu, MPa	9,8	11,0
100% modul, MPa	9,1	9,4
Modul pružnosti, MPa	84,5	74,3
Tažnost, %	120	150
Houževnatost, (TS) ² /E, MPa	1,1	1,6

¹ Nezabarvující polybutadienový kaučuk, obsah cis-isomeru 98 %, viskozita Mooney 41.

² Nezabarvující polybutadienový kaučuk, získaný polymerizací v roztoku.

Tabulka VIII ilustruje kompozice podle vynálezu obsahující změkčovadla polyamidové pryskyřice. Kompozice se připravují v hnětacím stroji podle Brabendera typickým postupem. Polyamidová pryskyřice, nitrilový

kaučuk a změkčovadlo se přidávají současně při teplotě míchání 215 °C. Míchá se rychlostí 150 otáček za minutu až se pryskyřice roztaví a směs se pak míchá rychlostí 80 otáček za minutu po dobu 5 minut. U směsí obsahujících vulkanizační činidlo se toto činidlo přidává po dvou minutách míchacího cyklu s rychlostí 80 otáček za minutu. Vzor-ky se lisují při teplotě 225 až 230 °C. Všechny díly jsou vyjádřeny jako hmotnostní.

TABULKA VIII

Směs čís.	1	2	3	4	5	6
Nitril. kaučuk ¹	40	40	40	40	40	40
Nylon 6,9	60	60	60	60	60	60
Prostředek proti stárnutí (Flectol H)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
N-ethyl-o,p-toluensulfonamid	—	—	20	20	30	40
HVA-2	—	0,4	—	0,4	0,4	0,4
Pevnost v tahu, MPa	25,7	30,1	19,3	24,3	21,7	16,4
100% modul, MPa	22,8	23,3	14,4	15,7	13,3	11,7
Modul pružnosti, MPa	390,5	450,9	149,0	174,8	145,1	130,0
Houževnatost, (TS) ² /E, MPa	1,7	2,0	2,5	3,4	3,2	2,1
Tažnost, %	210	300	250	310	340	280
Tvrdość, Shore D	61	61	49	50	45	43
Ustrnutí v tahu, %	68	73	51	56	53	52

¹ Samovulkanizující nitrilový kaučuk, obsah akrylonitrilu 43 % hmot., viskozita Mooney 95.

Údaje z tabulky VIII naznačují, že je možno tuhé, tvrdé, neelastomerní kompozice (směsi 1 a 2), obsahující v převažujícím množství pryskyřici jako jednu ze složek, modifikovat přísádkem změkčovadla pryskyřice, takže se získají ohebné, měkké, houževnatější elastomerní kompozice (směsi 3 až 6) s modulem pružnosti menším než 200,0 MPa, tvrdostí 50 (Shore D) nebo menší a ustrnutím v tahu menším než 60 %.

Tabulka IX objasňuje kompozice podle vynálezu s vulkanizačními systémy obsahujícími síru a peroxid. Kompozice se připravují typickým postupem, s výjimkou toho, že teplota míchání je 180 °C a míchá se rych-

lostí 150 otáček za minutu, až se pryskyřice (Nylon) roztaví, a pak se míchá rychlostí 80 otáček za minutu. Teplota lisování je 220 °C. Směs 1 je kontrolní a neobsahuje vulkanizační činidlo. Směs 2 ilustruje kompozici připravenou s vulkanizačním systémem obsahujícím urychlenou síru. Směs 3 představuje kompozici, u níž bylo použito vulkanizačního systému s aktivovaným m-fenylen-bis-maleinimidem. Směs 4 ilustruje kompozici s vulkanizačním činidlem typu peroxidu. Kompozice ze směsí 2, 3 a 4 jsou termoplastické elastomery a vykazují zlepšené vlastnosti.

TABULKA IX

Směs čís.	1	2	3	4
Nitrilový kaučuk (1)	60	60	60	60
Nylon 6—6,6 (2)	40	40	40	40
Kysličník zinečnatý	—	3	—	—
Kyselina stearová	—	0,3	—	—
TMTD	—	1,2	—	—
Santocure MOR	—	0,6	—	—
Síra	—	0,12	—	—
HVA-2	—	—	1,8	—
MBTS	—	—	0,45	—
Peroxid (3)	—	—	—	0,3
Pevnost v tahu, MPa	3,2	8,5	8,7	8,1
100%ní modul, MPa	2,5	7,5	3,8	6,2
Modul pružnosti, MPa	6,3	34,8	6,5	17,4
Tažnost, %	290	160	310	220
Houževnatost, (TS) ² /E, MPa	1,6	2,1	11,6	3,8
Ustrnutí v tahu, %	72	15	51	31
Tvrdost, Shore D	17	35	28	32

(1) Nitrilový kaučuk nepodléhající samo-vulkanizaci, obsah akrylonitrilu 39 % hmot., viskozita Mooney 50, obsah gelu 65 % (při vulkanizaci bez vulkanizačního činidla,

(2) kopolymer Nylonu 6 a Nylonu 6,6, teplota tání 160 °C,

(3) 2,5-dimethyl-2,5-bis-(terc.butylperoxy)-hexan (90%ní).

Typické příklady uváděné pro objasnění vynálezu nijak ho neomezuji. Je možno provádět změny a modifikace na základě příkladných postupů podle vynálezu, což však nepředstavuje změnu podstaty vynálezu a nevybočuje z jeho rozsahu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elastoplastické kompozice na bázi termoplastické polyamidové pryskyřice a vulkanizovatelného kaučuku, popřípadě změkčovadel polyamidové pryskyřice a kaučuku, použitelné pro výrobu tvarovaných výrobků a pro modifikování termoplastických pryskyřic, vyznačující se tím, že obsahují, vztaženo na 100 dílů hmot. celkové hmotnosti pryskyřice a kaučuku, směs 20 až 50 dílů hmot. termoplastické polyamidové pryskyřice, s výhodou typu polyamidu nebo poly-laktamu, 80 až 50 dílů hmot. kaučuku zesíťovaného do rozsahu, který odpovídá obsahu gelu kaučuku alespoň 80 %, přičemž kaučuk je homopolymer 1,3-butadienu, kopolymer 1,3-butadienu se styrenem, vinylpyridinem, akrylonitrilem nebo methakrylonitrilem, nebo jejich směsí, a popřípadě 10 až 30 % hmot. změkčovadla polyamidové pryskyřice, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

2. Kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahují kaučuk zesíťovaný do rozsahu, který odpovídá obsahu do 4 % hmot. při teplotě místnosti extrahovatelného kaučuku, vztaženo na kompozici, nebo odpovídá hustotě příčné vazby stanovené u stejného kaučuku, jaký je v kompozici, větší než 3×10^{-5} molů na cm^3 kaučuku.

3. Kompozice podle bodu 2, vyznačující se tím, že obsahují kaučuk zesíťovaný do rozsahu, který odpovídá hustotě příčné vazby kaučuku alespoň 5×10^{-5} molů na cm^3 kaučuku.

4. Kompozice podle bodu 2, vyznačující se tím, že obsahují do 4 % hmot. extrahovatelného kaučuku.

5. Kompozice podle bodu 3, vyznačující se tím, že kaučuk je kopolymer 1,3-butadienu s akrylonitrilem.

6. Kompozice podle bodu 5, vyznačující se tím, že polyamidovou pryskyřici je krystalický lineární polyamid odvozený od dvojsytné kyseliny a diaminu.

7. Kompozice podle bodu 6, vyznačující se tím, že obsahují směs 20 až 45 dílů hmot. polyamidové pryskyřice a 80 až 55 dílů hmot. kaučuku.

8. Kompozice podle bodu 7, vyznačující se tím, že jejich pevnost v tahu je alespoň o 50 % vyšší, než pevnost v tahu kompozice obsahující nezesíťovaný kaučuk.

9. Kompozice podle bodu 5, vyznačující se tím, že polyamidovou pryskyřici je krystalický lineární polylaktam, s výhodou polykaprolaktam.

10. Kompozice podle bodu 4, vyznačující se tím, že kaučukem je homopolymer 1,3-butadienu.

11. Kompozice podle bodu 10, vyznačující se tím, že obsahují směs 20 až 45 dílů hmot. polyamidové pryskyřice a 80 až 55 dílů hmot. kaučuku.

12. Kompozice podle bodu 11, vyznačující se tím, že jejich pevnost v tahu je alespoň o 50 % vyšší, než pevnost v tahu kompozice obsahující nezesíťovaný kaučuk.

13. Kompozice podle bodu 1, vyznačující

se tím, že kaučukem je samovulkanizující nitrilový kaučuk.

14. Kompozice podle bodu 6, vyznačující se tím, že jejich houževnatost vyjádřená poměrem $(TS)^2/E$, kde TS je pevnost v tahu a E je modul pružnosti, je alespoň o 50 %

větší, než je houževnatost podobné kompozice bez změkčovačů pryskyřice, u níž však hmotnost pryskyřice přesahuje hmotnost kaučuku a v níž kaučuk je zesíťován do stejného nebo většího rozsahu.