



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

245332
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 08 L 9/06

[22] Prihlášené 07 01 85

[21] (PV 134-85)

[40] Zverejnené 16 12 85

[45] Vydané 15 12 88

{75}

Autor vynálezu

FŮZY ŠTEFAN ing. CSc.; ČERNÁKOVÁ EUDMILA ing.;
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc.; ŠTAUDNER EMIL doc. ing. CSc.;
ORLÍK IVO ing., BRATISLAVA

(54) Kaučukové zmesi

1

2

Riešenie sa týka kaučukových zmesí na báze syntetického butadiénstyrenového kaučuku.

Kaučukové zmesi obsahujú okrem plnív a základných vulkanizačných prísad 5 až 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu s naviazanými koncovými dialkylditiokarbamidovými skupinami s priemernou číselnou molekulovou hmotnosťou polystyrénu pod 5 000, vzhľadom na kaučukovú zložku.

Vynález sa týka kaučukových zmesí na báze syntetického butadiénstyrénového kaučuku.

Do kaučukových zmesí sa pridávajú rôzne prísady ako napr. zmäkčovadlá, plnivá, mastivá, stabilizátory, sieťovadlá, urýchľovače vulkanizácie a pod. Robí sa to predovšetkým za účelom ovplyvnenia ich spracovateľských vlastností, resp. ovplyvnenia vlastností ich vulkanizátorov.

V posledných rokoch bolo publikovaných viacero prác, z ktorých vyplýva, že technologické vlastnosti kaučukových zmesí ako i užitočné vlastnosti ich vulkanizátorov môžu byť kladne ovplyvňované prídavkom oligomérnych polystyrénov s rôznymi reaktívnymi skupinami, napr. amíno skupinami, halogénovými, prípadne hydroxylovými skupinami. V periodickej ako i patentovej literatúre nie sú zatiaľ popísané modifikačné postupy, ktoré by využívali aplikáciu oligomérnych polystyrénov s koncovými sírnymi funkčnými skupinami.

Uvedený nedostatok odstraňujú kaučukové zmesi podľa vynálezu na báze syntetického butadiénstyrénového kaučuku, pozostávajúce z plnív a základných vulkanizačných prísad, ktorých podstata spočíva v tom, že obsahujú 5 až 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu s naviazanými koncovými dialkyditiokarbamidovými skupinami s priemernou číselnou molekulovou hmotnosťou polystyrénu pod 5 000, vzťahnuté na kaučukovú zložku.

Na tento účel môžu byť využité oligomérne polystyrény s N,N-dimetylditiokarbamidovými skupinami na koncoch reťazca, ktoré sa pripravujú blokovou alebo roztokovou polymerizáciou v prítomnosti tetrametyltiuramdisulfidu (TMTD) podľa AO 231 235. Uvedené polystyrény pôsobia v kaučukových zmesiach ako modifikujúce prísady s kombinovaným účinkom. V štádiu prípravy, resp. spracovania kaučukových zmesí pri teplotách nad 130 °C kladne ovplyvňujú ich spracovateľské vlastnosti tým, že znižujú ich viskozitu. Pokles viskozity Mooney¹³⁰₁₊₄ prídavkom určitého hmotnostného množstva oligomérneho polystyrénu je zrovnateľný s poklesom viskozity zmesi prídavkom rovnakého hmotnostného množstva komerčného zmäkčovadla Triumf.

Oligomérny polystyrén s N,N-dimetylditiokarbamidovými skupinami ovplyvňuje aj ďalšiu technologickú vlastnosť zmesi akou je vulkanizácia. Počas vulkanizácie sa prejavuje reaktivita koncových skupín v urýchlení vulkanizácie, teda v systéme pôsobí ako samotný urýchľovač TMTD. To umožňuje znížiť spotrebu bežných urýchľovačov, zvlášť TMTD, alebo ich využiť v kombinácii s inými urýchľovačmi, predovšetkým sulfénamidového typu. Oligomérny polystyrén pôsobí v procese spracovania kaučukovej zmesi iba ako dočasné zmäkčovadlo, priaznivo ovplyvňuje niektoré fyzikálno-mechanické vlast-

ností plnených i neplnených vulkanizátorov, pretože vo vulkanizáte pôsobí ako aktívne plnivo. Zvyšuje hodnoty modulov, pevnosti v ťahu ako i tvrdosti. Tento účinok sa prejavuje prechodom cez maximum, t. j. v určitej koncentračnej oblasti sa dosahujú najvyššie hodnoty fyzikálno-mechanických vlastností. Pri aplikácii bežných typov zmäkčovadiel nastáva zníženie hodnôt uvedených mechanických vlastností vulkanizátorov.

Príklad 1

Krútiaci moment SBR kaučukov (syntetických butadiénstyrénových kaučukov) meraný na plastografe Brabender pri 140 °C vykazoval po piatich minútach homogenizácie hodnotu 25,3 Nm. V prítomnosti 13 hmot. percent oligomérneho polystyrénu sa znížil na hodnotu 19,1 Nm. Množstvo energie spotrebovanej na homogenizáciu kaučukovej zmesi sa znížilo o cca 28 %. Úspora sa odčítala z plastogranov meraní na prístroji Brabender.

Príklad 2

Krútiaci moment SBR kaučuku meraný na plastografe Brabender mal po piatich minútach homogenizácie pri 160 °C hodnotu 22,8 Nm. V prítomnosti 20 hmot. % oligomérneho polystyrénu mal hodnotu 10 Nm. Množstvo spotrebovanej energie sa znížilo o cca 56 %.

Príklad 3

Viskozita ML¹³⁰₁₊₄ SBR zmesí plnených 50 hmot. dielmi sadzi Nigros-K bez oligomérneho polystyrénu bola 49,8 °ML. V prítomnosti 5 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu bola 45,4 °ML. Optimum vulkanizácie SBR zmesi bez polystyrénu sa na základe údajov z reometra Monsanto pri 150 stupňov Celzia dosiahlo za 30,5 minúty a v prítomnosti 5 hmot. dielov polystyrénu za 25 minút.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti SBR vulkanizátorov obsahujúcich 5 hmot. dielov polystyrénu boli: M₁₀₀ = 6,1 MPa, M₃₀₀ = 28,5 MPa, pevnosť v ťahu bola 44,7 MPa, tvrdosť bola 70 °IRHD. Fyzikálno-mechanické vlastnosti SBR vulkanizátorov bez oligomérneho polystyrénu boli: M₁₀₀ = 5,3 MPa, M₃₀₀ = 27,8 MPa, pevnosť v ťahu bola 38,4 MPa, tvrdosť bola 69 °IRHD.

Príklad 4

Viskozita ML¹³⁰₁₊₄ SBR plneného 15 hmot. dielmi SiO₂ a 15 hmot. dielmi kaolínu bez oligomérneho polystyrénu je 20 °ML. V prítomnosti 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu sa viskozita ML¹³⁰₁₊₄ znížila na 16 °ML. Optimum vulkanizácie SBR zmesi bez oligomérneho polystyrénu sa dosiahlo za 56

minút. Za prítomnosti 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu za 31 minút.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti SBR vulkanizátov neobsahujúcich polystyrén boli: $M_{100} = 1,0$ MPa, $M_{300} = 2,0$ MPa, pevnosť v ťahu bola 5,0 MPa, tvrdosť bola 51 °IRHD.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti SBR vulkanizátov obsahujúcich 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu boli: $M_{100} = 1,2$ MPa, $M_{300} = 2,9$ MPa, pevnosť v ťahu bola 9,7 MPa, tvrdosť bola 54 °IRHD.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Kaučukové zmesi na báze syntetického butadiénstyrénového kaučuku pozostávajúce z plnív a základných vulkanizačných prísad, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 5 až 15 hmot. dielov oligomérneho polystyrénu s na-

viazanými koncovými dialkylditiokarbamidovými skupinami s priemernou molekulovou hmotnosťou polystyrénu pod 5 000, vzhľadom na kaučukovú zložku.