



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01154

(22) Data de depozit: 15.11.2011

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

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

(72) Inventatori:
• SONMEZ MARIA, STR. CHILIA VECHÉ
NR. 7A, BL. B11, SC. D, ET. VI, AP. 134,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128 A, SC. 1, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NITUICA MIHAELA, ȘOS. BERCENI
NR. 39, BL. 107, SC. 1, ET. V, AP. 31,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NANOCOMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE CAUCIUC
BUTADIEN- CO-ACRILONITRIL, RANFORSAT CU
MONTMORILONIT DE NA+

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un nanocompozit pe bază de copolimer cauciuc butadien-acrilonitril, ranforsat cu montmorilonit de Na, destinat confecționării de obiecte rezistente la imersare în izooctan, acizi și baze. Nanocompozitul conform invenției este constituit dintr-un amestec cuprinzând 10 părți copolimer butadien-acrilonitrilic, 0,5 părți ZnO, 0,2 părți stearină, 2,5 părți carbonat de calciu tehnic, 1 parte ulei parafinic,

până la 0,7 părți montmorilonit de Na, 0,3 părți antioxidant, 0,06 părți stabilizator, 0,2 părți agenți și 0,02...0,016 părți acceleratori de vulcanizare, părțile fiind exprimate în greutate, produsul fiind sub forma unor folii brute.

Revendicări: 1



Nanocompozit polimeric pe baza de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu montmorilonit de Na

Prezenta inventie se refera la un nanocompozit polimeric pe baza de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsate cu montmorilonit de Na.

Nanocompozitul pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsat cu montmorilonit de Na este destinat realizarii unor garnituri de etansare, talpi pentru incaltaminte, încălțăminte vulcanizate pentru uz general, apă și noroi, furtunuri și reperi industriale.

Totodata, amestecurile mai pot fi folosite în industria alimentară și pentru garnituri și reperi utilizate în condiții normale de lucru, iar datorită rezistenței la imersie în izooctan, acizi și baze aria domeniilor de utilizare se extinde prin utilizarea produselor procesate din aceste structuri polimerice în medii agresive.

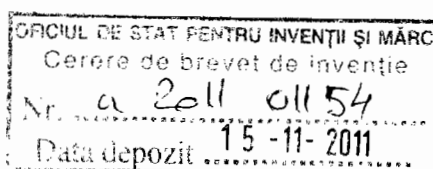
În ultimul timp în procesarea compozitelor polimerice apar noi îmbunătățiri în sinteza elastomerilor, în prelucrarea lor în prezența unor materiale de ranforsare noi, care la utilizare pot prezenta proprietăți prestabilite. Structura materialelor compozite include: elastomeri, mase plastice, activatori, antidegradanți, stabilizatori, plastifianți, sisteme de vulcanizare, materiale de ranforsare, odorizante etc.

Ranforsarea polimerilor influențează: vâscozitatea compozitului polimeric; valoarea indicilor tehnici: duritate, rezistențe la rupere și sfâșiere, alungiri la rupere și remanente, uzură și elasticitate; compatibilitatea material de ranforsare– matrice polimerică; densitatea structurii polimerice; prețul de cost al amestecului polimeric; rezistența la flexiuni în condiții dinamice și de temperaturi extreme; îmbătrânirea termooxidantă la diverse temperaturi.

Morfologia agentului de ranforsare, dimensiunea particulei, structura și în principal aria suprafeței chimice specifice, au o influență puternică asupra performanțelor materialului ranforsat.

Interacțiunile, care conduc la adsorbția lanțurilor polimere pe suprafața particulelor pot fi de tip Van der Waals, sau de natură chimică, prin stabilirea directă de legături slabe între moleculele de elastomer și suprafața activă a particulei sau indirect, prin introducerea în mediul de reacție a unui agent de cuplare care sunt molecule bifuncționale capabile să creeze o punte între particulele minerale și elastomer.

În cazul nanocompozitelor de tip polimer-silicat stratificat, proprietăți optime se realizează utilizând un raport mic de agent de ranforsare (max. 7%), în comparație cu materialele compozite convenționale ce conțin agenți de umplere clasici (carbonat de calciu, bioxid de siliciu, cretă precipitată, negru de fum etc.) în proporții mari (30-100%).



Cauciucul butadien-co-acrilonitril (NBR) este elastomerul care se utilizează la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistența la uleiuri petroliere, termostabilitate, abraziune și permeabilitate pentru gaze redusă.

Montmorilonitul este argilă minerală cu structură **sandwich de tipul 2:1** (minerale din clasa smectitelor) ce constă dintr-un strat octaedric introdus între două straturi tetraedrice.

Grosimea unui strat este de aproximativ 1 nm în timp ce dimensiunile laterale variază de la 20 nm până la aproximativ câțiva micrometri. Aglomerarea straturilor silicatulului conduce la apariția unor legături Van der Waals între straturi, zona aceasta fiind numită zonă dintre straturi sau **galerie**. Substituțiile izomorfe din straturile silicatulului (de exemplu, Al^{3+} este înlocuit de Mg^{2+} sau Fe^{2+}) generează o încărcare negativă ce este contrabalansată de cationii din spațiul dintre straturi. De obicei cationii din galerie sunt cei de Na^+ sau K^+ , ce pot fi schimbați cu diverși cationi organici precum alchilamoniu. Cationii organici micșorează energia suprafeței silicatică și îmbunătățesc umectabilitatea cu matricea polimeră, acest lucru mărind compatibilitatea silicatulului cu polimerul. Cationii organici pot să dețină diverse grupări funcționale ce reacționează cu polimerul în vederea îmbunătățirii adeziunii fazei anorganice cu matricea polimeră.

Se cunosc structuri pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril șarjate cu negru de fum și alți agenți de umplere clasici enumerați mai sus, care prezintă caracteristici fizico-mecanice inferioare, respectiv abraziune scăzută, greutate specifică mare, rezistență la uleiuri petroliere scăzută, ceea ce reprezintă un mare dezavantaj pentru produsele finite obținute din aceste materiale.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din realizarea unui material compozit pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu montmorilonit de sodiu care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în confecționarea de semifabricate pentru încălțăminte și încălțăminte vulcanizată: densitate scăzută (greutate mică), rezistență la abraziune mare, rezistența la flexiune mare, rezistența la uleiuri petroliere, utilizare la temperaturi ridicate, consum energetic scăzut la prelucrare și preț de cost scăzut.

Procedeele de obținere a produselor cuprind operațiile de analiză, recepție și dozare materii prime, executarea compoundului polimeric pe valț, stabilirea timpului optim de vulcanizare, procesarea în produs finit a amestecului prin vulcanizare în presa electrică și matriță la temperatura și timpul stabilit și controlul calitativ al produsului.

Produsul obținut este sub formă de foi brute de amestec de cauciuc prelucrabile în produse finite prin vulcanizare.

Nanocompozitul are o structură elastomerică reticulabilă cu o morfologie de nanoparticule de montmorilonit de sodiu tratat, dispersat omogen într-o matrice elastomerică.

Datorită acestei structuri morfologice materialul prezintă caracteristici fizico-mecanice performante, superioare celor care se obțin din structuri polimerice individuale sau amestecurile lor binare. Dintre aceste caracteristici tehnice se pot enumera:

Elasticitate bună la temperatura camerei și la temperaturi ridicate (150⁰C).

Durități de la moale la semi-rigid.

Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă în timp îndelungat.

Rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV.

Rezistență la uleiuri petroliere.

Eliminarea posibilității de migrare a plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura compozitului polimeric la suprafața produselor realizate.

Greutate specifică mai mică decât a produselor clasice, respectiv compozitele ce utilizează agenți de umplere clasici: bioxid de siliciu, cretă precipitată, talc, etc.

Pentru obținerea de produse, acest nanocompozit se poate prelucra prin vulcanizare în presă, la temperatură și presiune și în matrițe specifice produsului finit.

Tehnologia de realizare a nanocompozitului polimeric pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu montmorilonit de Na se poate realiza pe un valț termoreglabil și viteza de rotație a cilindrilor de 24 r/min.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de nanocompozit pe bază de butadien-co-acrilonitril cu montmorilonit de sodiu:

Exemplu:

Se plastifiază pe valț 10 părți în greutate cauciuc butadien-co-acrilonitril timp de 10 min. Se adaugă peste cauciucul plastifiat 0,5 părți în greutate ZnO și 0,2 părți stearină și se continuă amestecarea timp de 5 min. Se adaugă, în continuare, 2,5 părți în greutate carbonat de calciu tehnic, 1 parte ulei parafinic și 0....0,7 părți montmorilonit de sodiu și se amestecă până când compoziția devine perfect omogenă la temperatura de 40⁰C, timp de 15-20 min. Apoi, timp de 10 min se adaugă 0,3 părți antioxidant-N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamine (IPPD) și 0,06 părți stabilizator PEG 4000 (polietilenglicol). Se scade temperatura valțului la temperatura de 22⁰C și timp de 4-6 min se adaugă 0,2 părți în greutate agent de vulcanizare-sulf și acceleratorii de vulcanizare: 0,16 părți Vulcacit Th (tetrametiltiuram disulfură) și 0,02 părți Vulcacit D (difenil guanidina). Se omogenizează amestecul și se rafinează timp de 10 min, după care se scoate de pe valț sub formă de foaie cu grosimea dorită (0,5-5 cm). Acest amestec se folosește la procesarea produselor de cauciuc prin vulcanizare în prese cu matrițe specifice produsului dorit a se realiza.

Parametrii specifici procesului de omogenizare sunt următorii:

- Viteza de rotație a cilindrilor: 24 r /min.;
- Temperatura rolor valțului: rola din față: 40±5⁰C și rola din spate: 35±5⁰C.

Obținerea produselor finite se va realiza într-o presă electrică, prin metoda compresiei, între platanele acesteia, la o temperatură de 160°C timp de 15 min.

Etapete și condițiile de lucru pentru realizarea produselor finite:

- Presare cu presiunea de 200 Pa – timp de 15 min;
- Răcire cu presiunea de 200 Pa - 3 min.

Produsele finite realizate cu compozitul redat prezinta urmatoarele caracteristici:

- *rezistența la rupere* – mai mica cu cca 2% față de cea a tălpilor din amestecuri de cauciuc vulcanizat clasice;

- *uzura* – se încadrează în standard, valorile fiind mai mici decât cele impuse 197-152 mm³ față de valoarea standard 300 mm³, valorile scăzând proporțional cu creșterea cantității de montmorilonit de sodiu;

- *rezistența la flexiuni repetate, la temperatura camerei, apariția fisurii*, nu apare fisura după numărul maxim de flexiuni impus de standard de 90000 cicluri cu aparatul De Mattia.

- *rezistența la îmbătrânire termooxidantă (7 zile la 70°C)* – se manifestă prin menținerea valorilor pentru duritate, alungire, rezistență la rupere și sfâșiere.

- *densitatea*- se constată o micșorare a greutății specifice fapt apreciabil la prelucrarea produselor finite.

Avantajele utilizării compozitului polimeric pe baza de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu montmorilonit de Na procesat prin vulcanizare conform inventiei, pentru producătorii de produse din cauciuc vulcanizat sunt:

- densitate joasă;
- durabilitate (joasă până la crescută);
- eficiența foarte mare a producției;
- versatilitatea culorilor și finisajului
- adeziune ușoară la fețele de încălțăminte
- rezistența la abraziune
- flexibilitate performantă

Revendicări

Nanocompozitul polimeric realizat conform invenției este format din cauciuc butadien-co-acrilonitril și agent de ranforsare cu dimensiunea particulelor de ordin nanometric-montmorilonit de sodiu tratat compoundat pe valt.

Nanocompozitul polimeric este caracterizat prin aceea că, este un amestec cu următoarea compoziție: 10 părți în greutate cauciuc butadien-co-acrilonitril, 0,5 părți în greutate ZnO, 0,2 părți stearina, 2,5 părți în greutate carbonat de calciu tehnic, 1 parte ulei parafinic și 0...0,7 părți montmorilonit de sodiu, 0,3 părți antioxidant-N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamine (IPPD), 0,06 părți stabilizator PEG 4000 (polietilenglicol), 0,2 părți în greutate agent de vulcanizare-sulf și acceleratorii de vulcanizare: 0,16 părți Vulcagit Th (tetrametiltiuram disulfura) și 0,02 părți Vulcagit D (difenil guanidina).