

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243612 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431975**

(22) Data zgłoszenia: **2019.11.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.31 BUP 11/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.18 WUP 38/2023**

(51) MKP:

C08L 9/02 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY –
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

LARKIS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ

ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Dobczyce, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA ADAMUS-WŁODARCZYK, Łódź, PL

EMILIA IRZMAŃSKA, Łódź, PL

ANNA STRĄKOWSKA, Łódź, PL

TOMASZ SZMECHTYK, Łódź, PL

WOJCIECH LASZCZAK, Dobczyce, PL

(74) Pełnomocnik:

Joanna Bocheńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Kompozycja do wytwarzania elastomeru na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego
o właściwościach samonaprawiających**

PL 243612 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do wytwarzania elastomeru na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających do zastosowania zwłaszcza w konstrukcji rękawic roboczych.

Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy (NBR) jest mieszkanką gumową z rodzaju elastomerów, czyli produktem kopolimeryzacji butadienu i akrylonitrylu, która zdecydowanie wyróżnia się na tle innych gum. Parametry temperatury pracy z tym kauczukiem wahają się między -30°C a 100°C . Właściwości fizyczne gumy to odporność na oleje silnikowe, opałowe i transformatorowe. Guma charakteryzuje się także wysoką trwałością na używanie smarów i płynów hydraulicznych oraz węglowodorów alifatycznych. Odporna jest również podczas pracy w warunkach użycia propanu, butanu, benzyny. Wyróżnia się również odpornością w obecności alkoholi, wodnych roztworów soli oraz rozcieńczonych kwasów i zasad w średnich wartościach temperatur. Najlepszą odporność na pracę w wodzie wykazuje w warunkach do 60°C . NBR nie jest jednak odporny na oleje i smary mające w składzie silikon oraz płyny hamulcowe, których bazę stanowi glikol oraz ciecze hydrauliczne. Guma nie jest również odporna na stężone kwasy, ługi i węglowodory aromatyczne. Problemатyczne jest również używanie w jej obecności węglowodorów chlorowanych.

Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy powszechnie stosowany jest w hydraulice oraz pneumatyce. Guma ta wykorzystywana jest do produkcji uszczelek oraz pierścieni uszczelniających typu „O” ringi. Odpowiednim środowiskiem stosowania tej gumy jest duże ciśnienie, silny nacisk i ścisk. W życiu codziennym NBR można spotkać w oponach, dętkach, odbojach. Właściwości NBR sprawiają, że znalazł on zastosowanie w laboratoriach np. w postaci rękawic ochronnych, które wykonane z NBR są 3 razy bardziej odporne na przebicie niż naturalne, gumowe rękawice.

Istnieje niewiele doniesień literaturowych dotyczących zastosowania polimerów o właściwościach samonaprawiających przeznaczonych do wytwarzania środków ochrony indywidualnej. Wiąże się to z tym, że trudno jest uzyskać polimery elastyczne o odpowiednich właściwościach mechanicznych posiadające zdolność do regeneracji.

Kompozycja według wynalazku składa się z kauczuku akrylonitrylo-butadienowego oraz w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku, z siarki w ilości 2 części wagowe, tlenku cynku w ilości 5 części wagowych, stearyny w ilości 1 część wagowa, krzemionki pirogenicznnej w ilości 20–30 części wagowych, 2-merkaptobenzotiazolu w ilości 1 część wagowa, aminopropylo(izobutylo) silseskwioksanu w ilości 2,5 części wagowych oraz 1-[(kwas 3-maleamowy)propylo]-3,5,7,9,11,13,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)-oktasilseskwioksanu w ilości 2,5 części wagowych, przy czym ilości składników podano na 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego.

Korzystnie stosuje się krzemionkę pirogeniczną w ilości 20 części wagowych, na 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego.

Proponowana kompozycja jest łatwa do obróbki technologicznej, a przetwórstwo w celu uzyskania całogumowych rękawic odbywa się za pomocą metody tradycyjnej w prasie wulkanizacyjnej, na formie dwuczęściowej z ruchomym rdzeniem. Mieszkanka elastomerowa stosowana w procesie technologicznym jest jednorodna, dzięki czemu uzyskuje się wyroby o równomiernych i bardzo dobrych parametrach na całej powierzchni wyrobu.

Całogumowe rękawice ochronne otrzymane z kompozycji elastomerowej według wynalazku spełniają wymagania stawiane rękawicom ochronnym w zakresie:

- ochrony przed substancjami chemicznymi: rozpuszczalniki organiczne, stężone kwasy
- ochrony przed czynnikami mechanicznymi: ścieranie, przekłucie.

Wyróżniającą cechą kompozycji według wynalazku jest możliwość samonaprawy, czyli zdolność do naprawy mikrouszkodzeń mechanicznych, w wyniku czego uszkodzony materiał może odzyskać właściwości takie same lub zbliżone do materiału przed mikrouszkodzeniem. Proces ten jest możliwy dzięki obecności silseskwioksanów, które oddziałując ze sobą mają możliwość tworzenia mobilnych węzłów sieci zdolnych do regeneracji i reorganizacji w ośrodku elastomerowym. Mechanizm samonaprawy występujący w proponowanej kompozycji jest mechanizmem nieautonomicznym, a bodźcem zewnętrznym inicjującym proces samonaprawy jest podwyższona temperatura rzędu 80°C .

Dzięki unikatowym właściwościom kompozycja według wynalazku może być alternatywą do materiałów powszechnie stosowanych do wytwarzania rękawic całogumowych tj. kauczuku naturalnego (NR), chloroprenowego (CR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR).

Przykład 1

Przygotowano kompozycję o następującym składzie wagowym przedstawionym w tabeli 1:

Tabela 1
Skład wagowy elastomeru na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających

Mieszanka	Kauczuk [cz.wag.]	Napełniacz [cz.wag.]	AP - POSS [cz.wag.]	AA – POSS [cz.wag.]	Siarka [cz.wag.]	ZnO [cz.wag.]	MBT [cz.wag.]	Stearyna [cz.wag.]
		Krzemionka pirogeniczna Aerosil 380						
NBR-0	100	20	2,5	2,5	2	5	1	1

AP-POSS – aminopropylo(izobutylo) silseskwioxsan (Hybrid Plastics Inc, Hattiesburg, USA)

AA-POSS – 1-[(kwas 3-maleamowy)propylo]-3,5,7,9,11,13,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)]oktasilseskwioxsan (Hybrid Plastics Inc, Hattiesburg, USA)

MBT – 2-merkaptobenzotiazol

Składniki kompozycji, oprócz nadtlenu dikumylu, połączono i wymieszano za pomocą mikromieszarki w temperaturze 70°C w czasie 30 minut przy szybkości obrotowej mikromieszarki 50 obr./min. Następnie na walcach wprowadzono nadtlenu dikumylu. Z uzyskanej kompozycji zwulkanizowano próbkę w temperaturze 160°C w czasie 30 minut, po czym zbadano jej właściwości barierowe oraz właściwości mechaniczne tj. wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie w chwili zerwania.

Właściwość samonaprawiania się zwulkanizowanej próbki zbadano na podstawie pomiaru przepuszczalności powietrza przez błonę utworzoną z tej próbki. Najpierw zmierzono stałą szybkości przenikania gazu oraz współczynnik przenikania gazu dla zwulkanizowanej próbki, a następnie próbkę nakłuto za pomocą igły dynamometrycznej, tak uszkodzoną próbkę umieszczono w suszarce w temperaturze 70°C na czas 24 godzin i dla tak kondycjonowanej próbki przeprowadzono pomiar relaksacji naprężeń mechanicznych, wyznaczono gęstość usieciowania oraz wytrzymałość na rozciąganie.

Przepuszczalność powietrza

Dla otrzymanej kompozycji określono ilość gazu jaka dyfunduje przez 1 m² badanej folii w określonej temperaturze przy określonej różnicy ciśnień. Pomiar przepuszczalności gazów wykonano w aparacie wykorzystującym różnice ciśnień w komorach pomiarowych po obu stronach badanej próbki – filmu polimerowego. Wynikiem badania jest ilość gazu jaka dyfundowała przez badany kompozyt w temperaturze 23°C przy różnicy ciśnień o wartości 0,1 MPa przez 24 h. Przepuszczalność powietrza dla badanej próbki po samonaprawie powinna niewiele odbiegać od wartości przepuszczalności próbki polimerowej przed uszkodzeniem.

Tabela 2

Wartości relaksacji naprężeń w kompozycji elastomerowej na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających przed i po procesie kondycjonowania

Kauczuk	Przed uszkodzeniem		Po uszkodzeniu i naprawie	
	GTR [10 ⁻⁸]	P [10 ⁻¹¹]	GTR [10 ⁻⁸]	P [10 ⁻¹¹]
NBR-0	2,65	2,94	2,72	2,65

GTR – szybkość przenikania gazu [mol/(m² *s *Pa)]

P – przepuszczalność [mol*m/ (m² *s *Pa)]

Relaksacja naprężeń mechanicznych

Do badania użyto jedno wiosełko typu 2, które wycięto za pomocą wykrojnika. Dla wiosełka przeprowadzono pomiar grubości w trzech różnych miejscach odcinka pomiarowego z dokładnością do 0,01 mm. Średnia arytmetyczna z trzech pomiarów grubości stanowiła wartość, którą użyto podczas badania. Doświadczenie wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej „ZWICK” model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem. Właściwości relaksacyjne oznaczono zgodnie z normą ISO 37:1998.

Parametry pomiaru:

- siła wstępna 0,1 N
- prędkość rozciągania 500 mm/min
- czas pomiaru 30 min
- maksymalne wydłużenie 200%

Tabela 3

Wartości relaksacji naprężeń w kompozycji elastomerowej na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających przed i po procesie kondycjonowania

	$n_1 [s^{-1}]$	$n_2 [s^{-1}]$	$n_3 [s^{-1}]$
Przed kondycjonowaniem	15,8	4,9	3,3
Po kondycjonowaniu	19,3	4,7	3,3

n_1, n_2, n_3 – szybkości relaksacji naprężeń mechanicznych w przedziałach czasowych 0-10 s, 10 -100 s i 100-1000 s.

Oznaczenie gęstości usieciowania wulkanizatów metodą pęcznienia równowagowego

Ze zwulkanizowanych płytek wycięto po cztery różniące się kształtem próbki o masie około 15–30 mg. Następnie umieszczono je w naczynkach wagowych i zalano toluenem. Tak przygotowane próbki były poddawane działaniu rozpuszczalnika przez 48 godz., jest to czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi. Taki sam proces przeprowadzono dla analogicznego zestawu próbek z tego samego wulkanizatu, ale po zalaniu toluenem naczynko umieszczono w eksykatorze, w oparach amoniaku. Po upływie tego czasu, spęcznione próbki wyjęto z rozpuszczalnika i po usunięciu jego nadmiaru poprzez bibułę filtracyjną zważono je z dokładnością do 0,01 mg. Kolejnym etapem badania było suszenie spęcznionych próbek w suszarce przez 48 godz. w temperaturze 50°C. Po upływie tego czasu próbki ponownie zważono. Wszystkie pomiary wykonywałem na wadze analitycznej. W wyniku powyższych czynności otrzymano: masę próbki spęcznionej (mSP) oraz masę próbki po wysuszeniu (mS).

Tabela 4

Wartości gęstości usieciowania w kompozycji elastomerowej na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających przed i po procesie kondycjonowania

	$v_{e \text{ tol}} \cdot 10^{-5}$ [mol/cm ³]	$v_{e \text{ NH}_3} \cdot 10^{-5}$ [mol/cm ³]	v_{NH_3} [%]
Przed kondycjonowaniem	2,47	2,1	15,22
Po kondycjonowaniu	2,7	2,7	24,62

v_e - stężenie łańcuchów efektywnych

v_{NH_3} - stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem amoniaku [mol/cm³].

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu kauczuku butylowego

Ze zwulkanizowanej płytek, za pomocą wykrojnika, wycięto pięć próbek w kształcie wiosełek typu 2. Dla każdego wiosełka przeprowadzono pomiar grubości w trzech różnych miejscach odcinka pomiarowego z dokładnością do 0,01 mm. Średnia arytmetyczna z trzech pomiarów grubości stanowiła wartość, którą użyto podczas badania. Doświadczenie wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej „ZWICK” model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem.

Wykonano następujące pomiary:

- σ_{100} , σ_{200} , σ_{300} – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100, 200, 300% [MPa]
- TS – wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
- EB – wydłużenie względne odcinka pomiarowego w chwili zerwania [%]

Tabela 5

Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji elastomerowej na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających

	σ_{100}	σ_{200}	σ_{300}	TS	EB
Kompozycja elastomerowa na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających	1,47 MPa	2,52 MPa	3,86 MPa	10,6 MPa	570,6 %

Przykład 2

Z opracowanej kompozycji elastomerowej o właściwościach samonaprawiających wytworzono całogumowe rękawice ochronne. Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy wulkanizowano metodą tradycyjną w prasie wulkanizacyjnej na formie dwuczęściowej z ruchomym rdzeniem. Po wykonaniu konfekcji wulkanizat jest zakładany w formie pasków pod i nad rdzeń. Wulkanizacja odbywa się w temperaturze 160°C. Po schłodzeniu rdzenia zwulkanizowany detale jest ściągany, a następnie na powierzchnię nanoszona jest warstwa talku kosmetycznego. Ściągnięcie detalu następuje poprzez odwrócenie, a następnie odbywa się obróbka ręczna polegająca na usunięciu wycieków nożyczkami kosmetycznymi.

Podstawową metodą oceny wytworzonych rękawic całogumowych było badanie odporności badanych elastomerów na przenikanie wybranych substancji chemicznych (2 wyselekcjonowanych rozpuszczalników – 2-propanolu oraz n-heptanu) zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 374-1:2016. Metoda ta pozwoliła również na potwierdzenie skuteczności i efektywności procesu samonaprawy rękawic ochronnych.

W wyniku użytkowania rękawic ochronnych związanego z jego wielokrotnym zginaniem oraz rozciąganiem występującymi podczas naturalnych ruchów ręki, materiały polimerowe ulegają nieuniknionym uszkodzeniom strukturalnym zarówno w skali makro, jak i mikro. Ponadto rękawice stosowane w kontakcie z środkami chemicznymi narażone są również na zagrożenia ze strony czynników mechanicznych tj. ścieranie czy przekłucie.

W związku z powyższym przeprowadzono również badania mechaniczne dotyczące: odporności na przekłucie i ścieranie wg normy PN-EN 388:2017-02.

Wyniki badań odporności na przenikanie substancji chemicznych

Badania przenikania substancji chemicznej przeprowadzono zgodnie z metodyką badań opisaną w znowelizowanej normie europejskiej PN-EN 16523-1:2015-05 „Wyznaczanie odporności materiału na przenikanie substancji chemicznych – Część 1: Przenikanie ciekłej substancji chemicznej w warunkach ciągłego kontaktu” z wykorzystaniem układu otwartego – chromatografia gazowa sprzężona z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, GC-FID.

Zgodnie z ww. normą odporność materiału odzieży, rękawic i obuwia ochronnego na przenikanie ciekłej substancji chemicznej jest określana na podstawie pomiaru znormalizowanego czasu detekcji przebiccia (NBT) substancji chemicznej przez materiał ochronny, który odpowiada znormalizowanej szybkości przenikania (NPR) równej $1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 6

Wyniki badań właściwych w zakresie wartości NBT, min kompozycji elastomerowych zawierających kauczuk akrylonitrylo-butadienowy z zaimplementowanym AA-POSS oraz AP-POSS – badanie odporności 2-propanolu oraz n-heptanu.

Rodzaj materiału	Stan	Średnia grubość próbki [mm]	Masa próbki przed badaniem [g]	Masa próbki po badaniu [g]	Wynik [min]	Poziom skuteczności
Przenikanie 2-propanolu						
NBR	Przed uszkodzeniem	1,15	3,4765	3,5590	381	5
	Uszkodzone	1,05	3,5745	3,7577	0	0
	Po kondycjonowaniu 24h	1,09	3,2265	3,3790	210	4
Przenikanie n-heptanu						
NBR	Przed uszkodzeniem	1,20	3,4765	3,5239	340	5
	Uszkodzone	1,05	3,3762	3,5239	0	0
	Po kondycjonowaniu 24h	1,23	3,2735	3,5239	169	4

Badanie stosowane jest do wyznaczania odporności na ścieranie tkanin, skór i innych materiałów oraz układów materiałów stosowanych do produkcji rękawic ochronnych oraz ochraniaczy ramienia wg normy PN-EN 388:2017-02.

Odporność rękawic ochronnych na ścieranie

Do badań pobierane były cztery próbki o średnicy 38 mm z materiału części dłoniowej. W sytuacji, gdy próbka do badań składała się z kilku warstw, badanie wykonywane było dla każdej warstwy oddzielnie, a klasyfikacja dokonana na podstawie sumy liczby cykli. Próbki przed badaniem klimatyzowano w temperaturze (23 ± 2) °C i wilgotności względnej (50 ± 5) % przez 24 h. Próbki umieszczane są w uchwytach na powierzchni głowic ścierających. Na każdy uchwyt przy pomocy trzpienia umieszczany był obciążnik umożliwiający nacisk na próbkę $(9 \pm 0,2)$ kPa.

Tabela 7.

Wyniki badań odporności na ścieranie kompozytów elastomerowych kompozytów elastomerowych zawierających kauczuk akrylonitrylo-butadienowy z zaimplementowanymi silseskwiosanami: AA-POSS oraz AP-POSS przed i po procesie 24 h kondycjonowania.

Rodzaj kompozytu polimerowego	Stan	Wynik [liczba cykli]	Poziom skuteczności
NBR-0	Przed uszkodzeniem	1400	2
	Po kondycjonowaniu 24h	1400	2

Odporność rękawic ochronnych na przekłucie

Obiektem badań wg normy PN-EN 388:2017-02 była część dłoniowa z całogumowej rękawicy ochronnej. Do badań wykorzystano po 4 próbki o średnicy minimum 50 mm. Próbki przed badaniem aklimatyzowano przez co najmniej 24 h w następujących warunkach: temperatura (23 ± 2) °C i wilgotność względna (50 ± 5) %. Badanie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej ustawionej na działanie ściskające z prędkością 100 ± 10 mm/min. W górnym uchwycie zrywarki przeznaczonym do mocowania zacisku umieszczono trzpień, zaś w dolnym uchwycie zrywarki zamocowano podstawkę z pierścieniami zaciskającymi próbkę. Badanie prowadzono do momentu całkowitego przebięcia próbki trzpieniem.

Tabela 8.

Wyniki badań odporności na przekłucie kompozytów elastomerowych zawierających kauczuk akrylonitrylo-butadienowy z zaimplementowanymi silseskwiosanami: AA-POSS oraz AP-POSS przed i po procesie 24 h kondycjonowania.

Rodzaj kompozytu polimerowego	Stan	Wynik [N]	Poziom skuteczności
NBR-0	Przed uszkodzeniem	24	1
	Po kondycjonowaniu 24h	27	1

Zastrzeżenia patentowe

- Kompozycja do wytwarzania elastomeru na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających, zawierająca mieszaninę kauczuku akrylonitrylo-butadienowego, siarki, tlenku cynku, stearyny, krzemionki pirogeniczej w ilości 20–30 części wagowych i 2-merkaptobenzotiazolu, **znamienna tym**, że składa się z kauczuku akrylonitrylo-butadienowego oraz w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku, z siarki w ilości 2 części wagowe, tlenku cynku w ilości 5 części wagowych, stearyny w ilości 1 część wagowa, krzemionki pirogeniczej, 2-merkaptobenzotiazolu w ilości 1 część wagowa, aminopropilo(izobutylo)silseskwioksanu w ilości 2,5 części wagowych oraz 1-[(kwas 3-maleamowy)propylo]-3,5,7,9,11,13,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)]oktasilseskwioksanu w ilości 2,5 części wagowych.
- Kompozycja według zastrz.1, **znamienna tym**, że stosuje się krzemionkę pirogeniczną w ilości 20 części wagowych.