



## Wpływ biokomponentów – olejów roślinnych na odporność gumy na starzenie

Karol Niciński\*  
Jan Mężyński\*  
Marek Tulik\*

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań mających umożliwić oszacowanie wpływu olejów roślinnych na właściwości przetwórcze mieszanek i właściwości fizykochemiczne wulkanizatów opartych na kauczukach: izoprenowym (IR), butadienowo-styrenowym (SBR), chloroprenowym (CR), nitylowym (NBR) oraz terpolimerze etylenowo-propylenowo-dienowym (EPDM). Scharakteryzowano właściwości reologiczne mieszanek kauczukowych i oszacowano wpływ poszczególnych olejów roślinnych na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów, ich odporność na niskie temperatury oraz odporność starzeniową w porównaniu z wulkanizatami zawierającymi tradycyjne zmiękczacze. Pozytywne rezultaty powyższych badań wskazują, iż należy poszukiwać możliwości ich szerszego zastosowania w technologii gumy.

**Słowa kluczowe:** biokomponent, olej roślinny, przyspieszone starzenie cieplne

## Influence of biocomponents – vegetable oils on accelerated ageing of rubber

Results of investigations on the influence of vegetable oils on physical properties of rubber compounds and vulcanizates there are presented. Isoprene rubber (IR), butadiene-styrene rubber (SBR), chloroprene rubber (CR), nitrile butadiene rubber (NBR) and ethylene-propylene-diene-terpolymer compounds were investigated. Rheological properties of the compounds obtained were characterized and the influence of individual oils on the strength properties of vulcanisates, resistance to low temperature and accelerated ageing were determined in comparison to the compounds with traditionally used softeners. Positive results of these trials point at advisability of further, widened research bonded with use of vegetable oils in specific technological applications.

**Key words:** biocomponent, vegetable oil, accelerated ageing

## 1. Cel i zakres badań

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu plastyfikatorów pochodzenia roślinnego na właściwości mieszanek i wulkanizatów. Prace polegały na zastępowaniu tradycyjnie stosowanych zmiękczaczy surowymi olejami roślinnymi: rzepakowym, słonecznikowym i sojowym, otrzymanymi przez tłoczenie lub tłoczenie i ekstrakcję oleju z miazgi nasiennej.

## 2. Wprowadzenie

Ze względu na bardzo dobrą mieszalność z kauczukiem spośród zmiękczaczy tradycyjnych najlepszymi są oleje aromatyczne otrzymywane – jako produkty uboczne – w procesie selektywnej rafinacji frakcji olejowych ropy naftowej.

Niestety, badania toksyczności tych olejów [1-5] wykazały, że zawierają one do 17% wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) uznanych za substancje rakotwórcze, a tym samym niekorzystnie wpływają na zdrowie ludzi oraz środowisko naturalne. Istniejące akty prawne [6-9] nakładają na producentów obowiązek zmniejszania ich rocznej emisji oraz eliminowania olejów wysokoaromatycznych z wyrobów gumowych, a w szczególności z opon i artykułów technicznych mających kontakt z wodą i żywnością.

Obecnie prace nad zastąpieniem olejów wysokoaromatycznych zawierających rakotwórcze WWA dotyczą głównie produkcji opon. Obszerne badania w kierunku znalezienia olejów zastępczych [10] przyniosły rezultat w postaci produktów alternatywnych oferowanych przez kompanie naftowe [11-13].

Oprócz zmiękczaczy otrzymywanych z ropy naftowej jako składniki mieszanek kauczukowych wykorzystuje się, choć w dużo mniejszym stopniu, również substancje pochodzenia roślinnego. Biorąc pod uwagę czynniki ekonomiczne – rosnące ceny ropy naftowej oraz fakt, że oleje roślinne zaliczyć można do surowców odnawialnych, należy poszukiwać możliwości ich

\* Instytut IMPiB, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie





szerszego zastosowania w technologii gumy. Ważną kwestią w zakresie tego typu badań jest ocena wpływu substancji pochodzenia roślinnego na starzenie wulkanizatów [14]. Zmiękczacze roślinne mogą bowiem pogarszać odporność gumy na starzenie ze względu na obecne w ich składzie kwasy zawierające sprzężone wiązania podwójne. W ostatnich latach ukazało się kilka prac oraz zgłoszono kilka patentów [22-24] związanych z wykorzystaniem różnych olejów roślinnych [15-21], jednak w żadnej z publikacji nie poruszano zagadnień związanych ze starzeniem się produktów.

### 3. Część doświadczalna

W roku 2007 wykonaliśmy w Instytucie serię wstępnych badań mieszanek kauczuków: naturalnego (NR), izoprenowego (IR) – SKI-3, butadienowo-styrenowego (SBR) – KER 1502, chloroprenowego (CR) – Denka S40, terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) – KELTAN 512 oraz akrylonitrylowego (NBR) – KER N29. Oszacowaliśmy wówczas parametry rozpuszczalności badanych olejów oraz ich parametry współmieszalności z poszczególnymi kauczukami. Wykazaliśmy, że badane oleje roślinne nie wpływają negatywnie na parametry przetwórcze mieszanek kauczukowych i tylko nieznacznie pogarszają właściwości starzeniowe gumy w prowadzonym zakresie badań [25].

Badania starzeniowe prowadzono jednak w dość łagodnych warunkach (starzenie w powietrzu w temperaturze 70°C przez 70 h), dlatego postanowiliśmy przeprowadzić badania w warunkach bardziej rygorystycz-

nych. Oszacowaliśmy również odporność na starzenie ozonowe.

### 3.1. Materiały i surowce użyte do badań

1. Kauczuki: izoprenowy (IR) – SKI-3, butadienowo-styrenowy (SBR) – KER 1502, chloroprenowy (CR) – Denka S40, terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) – KELTAN 512 oraz nitrylowy (NBR) – Perbunan NT1846.
2. Surowce oleje roślinne: rzepakowy, słonecznikowy i sojowy otrzymane przez tłoczenie lub tłoczenie i ekstrakcję oleju z miazgi nasiennej następujących roślin oleistych: rzepaku rodzaju *brassica*, słonecznika gatunku *helianthus annuus* oraz soi gatunku *glycine hispida*; ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.
3. Zmiękczacze tradycyjne: olej maszynowy nr 15, olej parafinowy, ftalan dibutyłu (FDB), adypinian dioktylu (ADO).
4. Pozostałe surowce: ZnO, MgO, kwas stearynowy, sadza N-550, sadza N-990, sadza SRF, Wosan G (wosk parafinowy), Dusantox (alkilowane difenylloaminy), TMQ (2,2,4-trimetylo-1,2-dichydrochinolina), 4010NA (IPPD, czyli N-izopropyl-N'-fenylo-p-fenylendiamina), CBS (N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid), tiuram (TMTD – disiarczek tetrametylotiuramu), Vulkacit P extra N (ZEPC – etylofenyloditiokarbaminian cynku), DM (MBTS – disiarczek benzotiazolu), NA-22 i NPV/C (ETU – etylenotiomocznik), siarka.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne surowych olejów roślinnych zastosowanych do badań  
Table 1. Physical-chemical properties of raw oils used in investigations

Lp.	Wyróżnik jakościowy	Wymagania			Metody badań
		rzepakowy	olej słonecznikowy	sojowy	
1	Barwa (mg jodu w 100 cm <sup>3</sup> roztworu, nie więcej niż)	76	35	58	PN-84/C-04534/02
2	Zawartość wody i substancji lotnych (% , nie więcej niż)	0,3			PN-EN ISO 662:2001
3	Zawartość kwasu erukowego w kwasach tłuszczowych oleju (% , nie więcej niż)	2,0	1,0		PN-EN ISO 5508:1996
4	Zawartość kwasu linolenowego w kwasach tłuszczowych oleju (%)	nie mniej niż 6,0	nie więcej niż 1,4	nie mniej niż 5,0	PN-EN ISO 5508:1996
5	Zawartość kwasu linolowego w kwasach tłuszczowych oleju (%)	nie określa się	nie mniej niż 60	nie mniej niż 50	PN-EN ISO 5508:1996
6	Zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych (% , nie więcej niż)	0,2			PN-EN ISO 5508:1996
7	Liczba kwasowa (mg KOH na 1 g oleju nie więcej niż)	4	6	5	PN-EN ISO 660:2005
8	Zawartość fosforu (% , nie więcej niż)	0,2			PN-88/A-86930
9	Zawartość wosków w badanym oleju (% <sub>wag</sub> , nie więcej niż)	nie określa się	0,4	nie określa się	-





## 3.2. Wykonanie mieszanek kauczukowych

Wszystkie mieszanki kauczukowe stanowiące przedmiot badań wykonano za pomocą walcarki laboratoryjnej w sposób powtarzalny (uwzględniając dla każdej serii różnice wynikające z właściwości kauczuku).

Przykładowy opis wykonania mieszanki:

- |                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 1. uplastycznienie kauczuku | ok. 1 min  |
| 2. ZnO + kwas stearynowy    | ok. 2 min  |
| 3. sadza + zmiękcacz        | ok. 5 min  |
| 4. zespół wulkanizujący     | ok. 2 min  |
|                             | ok. 10 min |

## 3.3. Metodyka badań

Wpływ olejów roślinnych na właściwości mieszanek i wulkanizatów oceniano przez porównanie z właściwościami mieszanek i wulkanizatów odniesienia.

Oznaczono następujące parametry mieszanek kauczukowych:

1. lepkość Mooneya za pomocą lepkościomierza z dyskiem ścinającym – PN-ISO 289-1:98,
2. charakterystykę wulkanizacji za pomocą wulkametry bezrotorowego – PN-ISO 6502:07 (w przypadku niektórych serii użyto wulkametry z oscylującym rotorem – PN-ISO 3417:98).

Określono właściwości uzyskanych wulkanizatów:

1. twardość Shore'a A wg PN-ISO 868:98,
2. wytrzymałość na rozciąganie wg PN-ISO 37:98,
3. wydłużenie przy zerwaniu wg PN-ISO 37:98,
4. zmiany wytrzymałości, wydłużenia i twardości po przyspieszonym starzeniu cieplnym ( $90^{\circ}\text{C} \times 144\text{ h}$ ) wg PN-ISO 188:00,
5. odporność na starzenie ozonowe wg PN-ISO 1431:2000.

Dla wybranych wulkanizatów oznaczano:

1. twardość IRHD wg PN-ISO 48:98,
2. odporność na działanie mieszaniny izooktan/toluen (70/30) w temperaturze pokojowej wg PN-ISO 1817:01 Apl:2002 p.7.2,
3. odkształcenie trwałe po ściskaniu (powietrze/ $90^{\circ}\text{C} \times 144\text{ h} \times 25\%$ ) wg PN-ISO 815:98,
4. odkształcenie trwałe po ściskaniu (powietrze/ $70^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h} \times 30\%$ ),
5. współczynnik zachowania wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu po starzeniu cieplnym w powietrzu ( $70^{\circ}\text{C} \times 144\text{ h}$ ).

## 3.4. Wyniki badań

Przeprowadzono badania odporności na działanie ozonu wszystkich próbek wymienionych w tabelach 2-5. Próbki w postaci pasków o wymiarach  $10 \times 100\text{ mm}$  badano przy stężeniu ozonu wynoszącym  $50 \pm 55\text{ pphm}$  w temperaturze  $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , przy wydłużeniu wynoszącym 10%. Czas kontaktu wyniósł 72 h. Obserwacji zmian zachodzących na powierzchni próbek dokonywano

przy użyciu szkła powiększającego (powiększenie siedmiokrotne)

W przypadku wulkanizatów kauczuku izoprenowego: próbek IR (wzorcowej) oraz IRRZ (z olejem rzepakowym), nie obserwowano spękań na powierzchni po zakończeniu badania. Na próbce IRSN po 6 h ekspozycji przy brzegach pasków pojawiły się ok. 0,5 mm spękania, które minimalnie powiększyły się po 32 h. Na próbce IRSJ delikatne spękania pojawiły się po 24 h kontaktu z  $\text{O}_3$ ; nie obserwowano ich powiększania się w czasie.

Obserwacja powierzchni wulkanizatów pozostałych kauczuków, tj. chloroprenowego, butadienowo-styrenowego i terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego, pozwoliła stwierdzić brak spękań ozonowych po 72 h ekspozycji.

## 4. Analiza i interpretacja wyników badań

W przypadku mieszanek kauczuku izoprenowego (tabela 2) surowe oleje roślinne nie mają wpływu na przebieg wulkanizacji. Nie obserwuje się zmian czasu podwulkanizacji  $t_2$ , ani zmian optymalnego czasu wulkanizacji  $t_{90}$ . Na skutek zmiany zmiękczacza na rośliny rosnie lepkość badanych mieszanek.

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów IR zawierających oleje roślinne jest porównywalna z uzyskaną dla próbki odniesienia. Wydłużenie przy zerwaniu jest nieznacznie mniejsze w przypadku zastosowania oleju słonecznikowego i sojowego. Niższe wartości naprężeń przy wydłużeniu 100, 200 i 300% (modułów) wskazują na zmiany w gęstości usieciowania próbek. Zmiana zmiękczacza nie powoduje zmiany twardości wulkanizatów.

Zmiana tradycyjnego zmiękczacza na oleje roślinne nie pogarsza właściwości wulkanizatów po przyspieszonym starzeniu cieplnym. Zarówno w przypadku próbki wzorcowej, jak i próbek z olejami: rzepakowym, słonecznikowym i sojowym, obserwowano duży spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu. Wiadomo jednak, że wulkanizaty kauczuku izoprenowego nie cechują się wysoką odpornością na działanie czynników zewnętrznych.

Interesująco przedstawia się wynik badania odporności działania ozonu na próbkę zawierającą olej rzepakowy, na powierzchni której nie zaobserwowano spękań po 72 h ekspozycji (podobnie jak w przypadku próbki wzorcowej). W przypadku oleju sojowego, a zwłaszcza słonecznikowego, wpływ wiązań nienasyconych pochodzących z kwasów tłuszczowych był bardzo widoczny.

Rozpatrując właściwości mieszanek kauczuku butadienowo-styrenowego (tabela 3) można stwierdzić, że dodatek zmiękczaczy pochodzenia roślinnego nie wpływa na lepkość mieszanek, nie zmienia przebiegu wulkanizacji i nie powoduje negatywnych zmian podstawowych parametrów wytrzymałościowych.





Tabela 2. Skład i właściwości fizyczne mieszanek kauczuku izoprenowego  
Table 2. Composition and properties of IR compounds and vulcanisates

Skład mieszanki	IR	IRRZ	IRSN	IRSJ
SKI-3	100	100	100	100
Stearyna	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5	5
Sadza N-550	50	50	50	50
Olej maszynowy 15	10	-	-	-
Olej rzepakowy	-	10	-	-
Odszałcenie trwałe po ścisnaniu 900Cx1	-	-	10	-
Olej sojowy	-	-	-	10
TMQ	4	4	4	4
4010NA	1,5	1,5	1,5	1,5
Wosan G	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5
Tiuram	0,8	0,8	0,8	0,8
Siarka	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Reometr 150°C</b>				
M <sub>min</sub> , dNm	0,24	0,37	0,51	0,39
M <sub>maks</sub> , dNm	16,63	15,67	16,45	16,26
ΔM, dNm	16,39	15,3	15,94	15,87
t <sub>2</sub> , min,s	2,26	2,34	2,30	2,23
t <sub>90</sub> , min,s	4,10	4,11	4,13	4,35
Mooney 100°C	8,5	13,0	16,8	13,2
<b>Właściwości wulkanizatów</b>				
T <sub>s</sub> , MPa	21,6	23,5	22,2	21,4
E <sub>b</sub> , %	735	748	668	619
E <sub>t</sub> , %	20	25	25	15
Moduł, MPa				
Se – 100%	2	1,7	1,8	1,9
Se – 200%	4,4	3,8	3,9	4,4
Se – 300%	7,4	6,4	6,4	7,4
Twardość H, °Sh A	60	57	58	57
Przyśpieszone starzenie cieplne 90°C×144 h				
Δt <sub>s</sub> , %	-74,7	-75,5	-73,8	-64,1
ΔE <sub>b</sub> , %	-58,8	-66,4	-66,2	-58,9
ΔH, °Sh A	13	12	12	12
Odszałcenie trwałe po ścisnaniu 90°C×144 h × 25%	69,9	66,2	69,2	66,4

RZ – olej rzepakowy, SN – olej słonecznikowy, SJ – olej sojowy

Zaostrzenie warunków starzenia (podwyższenie temperatury z 70 do 90°C i wydłużenie czasu badania z 70 do 144 h) uwidocznilo zmiany zachodzące w próbkach. Mianowicie, próbki zawierające oleje roślinne cechują się większym o ok. 10% spadkiem wytrzymałości ΔT<sub>S</sub> w porównaniu z próbką wzorcową. Podobną zależność można zauważyć analizując zmiany wydłużenia przy zerwaniu ΔE<sub>b</sub>. Próbki z olejami roślinnymi, pomimo tych negatywnych tendencji, charakteryzują się jednak mniejszym odszałceniem trwałym po ścisnaniu niż próbka wzorcowa.

Dodatek olejów roślinnych do mieszanek EPDM (tabela 4) nie powoduje zmian ich lepkości. Z analizy krzywej wulkametrycznej wynika, iż zmniejsza się maksymalny moment obrotowy M<sub>maks</sub>, a tym samym ΔM, co może sugerować zmiany w gęstości usieciowania wulkanizatów. Podobne zmiany obserwowaliśmy podczas wcześniejszych prac. Wynikają one prawdopodobnie z reakcji ubocznych zachodzących między składnikami olejów zawierającymi wiązania nienasycone a zespołem sieciującym. Interesujące mogą być dalsze badania w kierunku poznania ich mechanizmu.





Tabela 3. Skład i właściwości fizyczne mieszanek kauczuku butadienowo-styrenowego  
Table 3. Composition and properties of SBR compounds and vulcanizates

Skład mieszanki	SBR	SBRRZ	SBR SN	SBRSJ
KER 1502	100	100	100	100
Stearyna	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5	5
Sadza N-550	50	50	50	50
Olej maszynowy 15	10	-	-	-
Olej rzepakowy	-	10	-	-
Olej słonecznikowy	-	-	10	-
Olej sojowy	-	-	-	10
TMQ	4	4	4	4
4010NA	1,5	1,5	1,5	1,5
Wosk parafinowy	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS	1,8	1,8	1,8	1,8
Tiuram	0,8	0,8	0,8	0,8
Siarka	1,6	1,6	1,6	1,6
<b>Reometr 160°C</b>				
$M_{min}$ , dNm	1,12	1,18	1,02	1,17
$M_{maks}$ , dNm	19,4	18,49	17,53	18,08
$\Delta M$ , dNm	18,28	17,31	16,51	16,91
$t_{20}$ , min, s	1,41	1,44	1,48	1,31
$t_{90}$ , min, s	3,02	3,09	3,00	3,00
Mooney 100°C	37,3	38,5	33,6	36,6
<b>Właściwości wulkanizatów</b>				
$T_s$ , MPa	16,9	17,6	16,5	17
$E_b$ , %	475	552	591	604
$E_t$ , %	10	5	10	15
Moduł, MPa				
Se – 100%	2,3	2	1,8	2
Se – 200%	6,3	5,1	4,5	4,8
Se – 300%	10,7	9	7,9	8,2
Twardość H, °Sh A	60	58	58	58
Przyspieszone starzenie cieplne 90°C×144 h				
$\Delta t_s$ , %	-49,9	-56,7	-56,2	-57,3
$\Delta E_b$ , %	-8,3	-22,7	-17	-21,8
$\Delta H$ , °Sh A	12	12	13	12
Odształcenie trwałe po ścisnieniu 90°C×144 h × 25%	66,6	56,8	60,2	57

Mniejsza gęstość usieciowania próbek powinna wiązać się z mniejszą wytrzymałością mechaniczną wulkanizatów. Próbki EPDM z olejami roślinnymi charakteryzują się jednak zdecydowanie wyższymi wartościami  $T_s$  i  $E_b$  w porównaniu z próbką wzorcową.

Zmiany wytrzymałości na rozciąganie  $\Delta T_s$  po przyspieszonym starzeniu cieplnym badanych próbek nie są jednak zbyt korzystne. Jedyne dla próbki z olejem sojowym uzyskano wartość porównywalną z próbką wzorcową. Podobnie kształtują się zmiany wydłużenia przy zerwaniu  $\Delta E_b$  – dla próbek zawierających olej rzepakowy i słonecznikowy są one o ok. 10% większe w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla próbki wzorcowej.

Z analizy danych uzyskanych dla mieszanek kauczuku chloroprenowego (tabela 5) wynika, że dodatek surowych olejów roślinnych: rzepakowego, słonecznikowego i sojowego pozostaje bez wpływu na ich lepkość oraz charakterystykę wulkanizacji. Nieznacznie zmniejsza się wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu.

Bardzo interesująco przedstawiają się wyniki badań starzeniowych, ponieważ dla wszystkich próbek zawierających zmiękczacze roślinne uzyskano we wspomnianych już wyżej warunkach (90°C×144 h; powietrze) rezultaty lepsze niż dla próbki wzorcowej z ftalanem dibutyli. Zaobserwowano mniejszą o 10% utratę wytrzymałości na rozciąganie w przypadku próbki CRSN, a nawet





Tabela 4. Skład i właściwości fizyczne mieszanek EPDM

Table 4. Composition and properties of EPDM compounds and vulcanizates

Skład mieszanki	EPDM	EPDMRZ	EPDMSN	EPDMSJ
KELTAN 512	100	100	100	100
Stearyna	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5	5
Sadza N-550	50	50	50	50
Olej parafinowy	10	-	-	-
Olej rzepakowy	-	10	-	-
Olej słonecznikowy	-	-	10	-
Olej sojowy	-	-	-	10
Tiuram	0,8	0,8	0,8	0,8
P extra N	1,6	1,6	1,6	1,6
DM	0,8	0,8	0,8	0,8
Siarka	2	2	2	2
<b>Reometr 160°C</b>				
$M_{min}$ , dNm	1,81	1,83	1,82	1,86
$M_{maks}$ , dNm	32,21	22,89	21,44	21,94
$\Delta M$ , dNm	30,4	21,06	19,62	20,08
$t_2$ , min, s	1,31	1,38	1,44	1,39
$t_{90}$ , min, s	8,10	6,58	6,58	2,51
Mooney 100°C	70,9	69,1	69,5	69,6
<b>Właściwości wulkanizatów</b>				
$T_s$ , MPa	10,4	15	17,6	15,9
$E_b$ , %	307	688	803	732
$E_t$ , %	5	15	40	20
Moduł, MPa				
Se – 100%	2,9	2,34	1,9	2
Se – 200%	6,3	3,6	3,3	3,4
Se – 300%	10,2	5,5	5	5,2
Twardość H °Sh A	70	66	64	65
Przyspieszone starzenie cieplne 90°C×144 h				
$\Delta T_s$ , %	-14,4	-26	-24,4	-12,6
$\Delta E_b$ , %	-46,6	-56,4	-56,2	-50,1
$\Delta H_s$ , °Sh A	6	8	9	9
Odształcenie trwałe po ścisnaniu 90°C×144 h × 25%	-	-	-	-

wzrost wytrzymałości w przypadku próbek CRRZ i SRSJ zawierających oleje rzepakowy i sojowy. Wydłużenie przy zerwaniu  $E_b$  w przypadku próbki wzorcowej zmniejszyło się po starzeniu o ok. 33%, podczas gdy dla próbki z olejem rzepakowym o 6% i słonecznikowym o ok. 22%. W przypadku próbki z olejem sojowym wartość wydłużenia wzrosła o 3%. Mniejsze są również zmiany twardości wulkanizatów z dodatkiem olejów roślinnych w porównaniu z próbką wzorcową po starzeniu.

Wyniki uzyskane dla mieszanek chloroprenowych skłoniły nas do podjęcia prac nad modyfikacją mieszanki produkcyjnej NO-68/1 opartej na kauczukach chloroprenowym i akrylonitrylowym. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 6. Na ich podstawie można stwierdzić, że zastąpienie adypinianu dioktylu olejem rzepakowym nie wpłynęło negatywnie na charakterys-

tykę wulkametryczną badanych mieszanek. Wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie nie uległa pogorszeniu, poprawiły się wartości wydłużenia przy zerwaniu. Nieznacznie wzrosła twardość, o 2-3<sup>o</sup>IRH, jednak zmieściła się w zakresie podanym wymaganiami. Podobnie przedstawiają się odporność na działanie mieszaniny izooktan/toluen. Widoczny jest większy procentowy przyrost masy próbek ze zmiękczaczy pochodzenia roślinnego po kontakcie z cieczą testową, również mieszczący się w określonym przedziale.

## 5. Wnioski

1. W przypadku mieszanek kauczuku izoprenowego jako zamiennik tradycyjnie stosowanego zmięk-





Tabela 5. Skład i właściwości fizyczne mieszanek kauczuku chloroprenowego  
Table 5. Composition and properties of CR compounds and vulcanizates

Skład mieszanki	CR	CRRZ	CRSN	CRSJ
Denka S-40	100	100	100	100
Stearyna	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4
Sadza N-550	40	40	40	40
FDB	10	-	-	-
Olej rzepakowy	-	10	-	-
Olej słonecznikowy	-	-	10	-
Olej sojowy	-	-	-	10
TMQ	4	4	4	4
4010NA	1,5	1,5	1,5	1,5
Wosk parafinowy	1,5	1,5	1,5	1,5
NA-22	0,9	0,9	0,9	0,9
<b>Reometr 160°C</b>				
$M_{min}$ , dNm	1,17	1,22	1,27	1,24
$M_{maks}$ , dNm	17,78	17,87	17,68	18,15
$\Delta M$ , dNm	16,61	16,65	16,41	16,91
$t_2$ , min,s	1,32	1,35	1,38	1,29
$t_{90}$ , min,s	11,15	11,00	10,40	10,49
Mooney 100°C	41,3	40,9	41,6	42,6
<b>Właściwości wulkanizatów</b>				
$T_s$ , MPa	20,7	18,3	19,1	17,9
$E_b$ , %	536	470	500	446
$E_t$ , %	5	5	5	5
Moduł, MPa				
Se – 100%	2,2	2,2	2,2	2,51
Se – 200%	5,6	5,7	5,6	6,2
Se – 300%	10,3	10,7	10,4	11,1
Twardość H, °Sh A	60	61	59	62
Przyspieszone starzenie cieplne 90°C×144 h				
$\Delta t_s$ , %	-20,3	3,8	-11,5	10,6
$\Delta E_b$ , %	-32,8	-6,2	-22,4	3,4
$\Delta H$ , °Sh A	9	3	5	2
Odkształcenie trwałe po ścisnaniu 90°C×144 h × 25%	-	-	-	-

- czacza naftowego można brać pod uwagę olej rzepakowy (wyniki przyspieszonych badań starzeniowych oraz odporności na działanie ozonu porównywalne z uzyskanymi dla próbki wzorcowej).
2. Wulkanizaty kauczuku butadienowo-styrenowego zawierające substancje roślinne, pomimo negatywnych tendencji we właściwościach wytrzymałościowych po starzeniu, charakteryzują się mniejszym odkształceniem trwałym po ścisnaniu w odniesieniu do próbki wzorcowej.
  3. W przypadku mieszanek EPDM interesujące mogą być dalsze badania w kierunku poznania mechanizmu reakcji ubocznych zachodzących między skład-

4. W wyniku zastosowania olejów roślinnych w mieszankach kauczuku chloroprenowego uzyskano lepsze wyniki badań starzeniowych wulkanizatów niż w przypadku próbki odniesienia (np. wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek z olejem rzepakowym i sojowym).
5. Wyniki uzyskane dla mieszanki produkcyjnej opartej na kauczukach chloroprenowym i akrylonitrylowym, w danym zakresie badań, pokazują, że możliwe jest zastąpienie adypinianu dioktylu olejem rzepakowym (uzyskane wyniki mieszczą się w przedziale określonym wymaganiami).





Tabela 6. Modyfikacje mieszanki produkcyjnej NO-68/1  
Table 6. Modifications of production compound NO-68/1 (NBR)

Skład mieszanki	NO-68/1	NO-68/3RZ	NO-68/4RZ	
Perbunan NT 1846				
Denka S-40				
Stearyna				
ZnO				
MgO				
Sadza N-990				
Sadza SRF	52	67	67	
ADO	27	-	-	
Olej rzepakowy	-	27	22	
Dusantox				
TMQ				constant
NPV/C				
Tiuram				
CBS				
Siarka				
<b>Reometr 160°C</b>				
M <sub>min</sub> , dNm	9	9	10	
M <sub>maks</sub> , dNm	64	62	64	
ΔM, dNm	55	53	54	
t <sub>2</sub> , min,s	2,00	1,45	2,00	
t <sub>90</sub> , min,s	5,30	6,00	6,00	
Mooney 100°C	-	-	-	
<b>Właściwości wulkanizatów</b>				<b>Wymagane</b>
T <sub>s</sub> , MPa	11,3	12,1	12,2	min. 9
E <sub>b</sub> , %	393	426	429	maks. 250
Twardość IRHD, °IRH	61	63	64	55-67
Odszałcenie trwałe po ścisnieniu powietrze/70°Cx24 h x30%	29,6	22	18,9	maks. 35
Odporność na działanie mieszaniny izooktan/toluen (70/30) w temp. pok./70 h – zmiana masy, %	23,9	28,6	29,3	15-35
Przyspieszone starzenie cieplne 70°Cx144 h - ΔE <sub>B</sub> , %	0,9	0,85	0,83	min. 0,7

## Literatura

1. Questions to the CSTEE relating to scientific evidence of the risk to health and the environment from polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyre – CSTEE, Brussels, C7/GF/csteeop/PAHs/12-131103D (03).
2. Biomarker responses and chemical analyses in fish indicate leakage of polycyclic aromatic hydrocarbons and other compounds from car tire rubber; Stephensen E et al; Environ Toxicol Chem 22, p.2926-2931, 2003.
3. IER Uni Stuttgart 1999; Studie zur Korngrobenverteilung von Staubemissionen, UBA FKZ 297 44 853.
4. National Chemicals Inspectorate; Toxic Oil in Rubber Tyres – Summary of Report 6/94, Sweden: KEMI, 1994.
5. National Chemicals Inspectorate, HA Oils in Automotive Tyres, Sweden: Report no 5/03 KEMI, 2003.
6. UN ECE Protocol on Persistent Organic Pollutants (the 1998 Protocol to the 1979 Convention on Long Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants)
7. Council Directive 98/24/EC of 7th April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks relating to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)
8. Council Directive 90/394/EEC of 28th June 1990 on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens at work (sixth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)
9. Directive of the European Parliament and of the council – relating to restrictions on the marketing







- and use of certain polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres (twenty-seventh amendment of Council Directive 76/769/EEC); Brussels, 13.02.2004; COM(2004) 98 final
10. 4th Framework Thematic Network „Rubber Compounding for Improvements in Health, Safety and the Environment” (BRRT975018).
  11. Safer Alternatives to Aromatic Process Oils; Pocklington J.; Tire Technology International, 1998, p.43-47.
  12. Non-Labelled Process Oils for the Tire and Rubber Industries: Tire Technology International, Annual Review 2002, p.126-8.
  13. New Unlabelled Process Oils for the Tyre and Rubber Industry; Wadie J., Mobil Oil Company Ltd UK, TyreTech 99, Paper 6.
  14. Guma – Poradnik inżyniera i technika, praca zbiorowa wyd. 2 popr. i uaktualnione, WNT Warszawa 1981, str. 176
  15. Use of Rice Bran Oil and Epoxidized Rice Bran Oil in Carbon Black-Filled Natural Rubber-Polychloroprene Blends, Kuriakose A.P., Varghese M., J. Appl. Polym. Sci. 90 (2003) 4084-4092
  16. Optimization of physical and mechanical properties of rubber compounds by response surface methodology – Two component modelling using vegetable oil and carbon black, Kureja T.R. et al., Eur. Polym. J. 38 (2002) 1417-1422
  17. Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: studies on castor oil and other vegetable oils, Kureja T.R. et al., J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003) 1574-1578
  18. Surface modification of carbon black by vegetable oil – its effect on the rheometric, hardness, abrasion, rebound resilience, tensile, tear and adhesion properties, Kundu P.P., Kureja T.R., J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002) 256-260
  19. Improvement of filler-rubber interaction by the coupling action of vegetable oil in carbon black reinforced rubber, Kundu P.P., J. Appl. Polym. Sci. 75 (2000) 735-739
  20. Self Crosslinkable blends of polychloroprene and phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer, Menon A.R.R., Visconte L.L.Y., J. Appl. Polym. Sci. 91 (2004) 1619-1625
  21. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound, Dasgupta S. et al., Polymer Testing 26 (2007) 489-500
  22. EP 1 329 478 A1 (2003), Rubber composition, Sumimoto Rubber Industries Limited
  23. EP 1 559 585 A1 (2004), Rubber composition for a tire and pneumatic tire using the same, Sumimoto Rubber Industries Limited
  24. EP 1 288 022 A1 (2002), Eco tire, Sumimoto Rubber Industries Limited
  25. Oleje roślinne – biokomponenty mieszanek gumowych, Niciński K., Tulik M., Mężynski J., XII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna ELASTOMERY 2007, komunikat



## INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY  
ELASTOMERÓW I TECHNOLOGII GUMY

05-820 PIASTÓW ul. HARCERSKA 30

d. Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”



### oferuje nowe monografie:

#### • TLENEK CYNKU W MIESZANKACH GUMOWYCH

Autorzy: Leszek Pyskło, Wanda Parasiewicz, Piotr Pawłowski, Karol Niciński – Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”  
cena monografii – 49 zł

#### • ELASTOMERY I PRZEMYSŁ GUMOWY

Praca zbiorowa pod redakcją  
Wandy Parasiewicz – Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”  
i Władysława M. Rzymskiego – Politechnika Łódzka  
cena monografii – 80 zł

#### • NAPELNIACZE WĘGLOWE WE WZMACNIANIU ELASTOMERÓW

Autorzy: Jacek Magryta, Cezary Dębek, Krzysztof Potocki, Kinga Makuła – Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”  
cena monografii – 42 zł

