

Produkty pirolizy opon jako składniki mieszanek kauczukowych

Jacek Magryta*
Cezary Dębek*
Robert Stępkowski*
Tadeusz Kondlewski**

W pracy przedstawiono możliwości zastosowania głównych produktów pirolizy zużytych opon samochodowych (oleju i pozostałości węglowej) w mieszankach kauczukowych zawierających kauczuk naturalny (NR) oraz kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR). Produkty otrzymywano w doświadczalnej instalacji pirolizy całych opon samochodowych, w wyniku niskotemperaturowego krakingu i przy niewielkim nadciśnieniu.

Węgiel popirolityczny po oczyszczeniu z pozostałości metalowych i rozdrobieniu stosowano jako wypełniacz w ilości 50 i 75 phr. W pracy przedstawiono wyniki badań uzyskanych mieszanek i wulkanizatów: przebiegu wulkanizacji, lepkości, właściwości mechanicznych, odporności na starzenie cieplne oraz odporności na wielokrotne odkształcenia. Węgiel popirolityczny nadawał badanym wulkanizatom stosunkowo niskie wytrzymałości na rozciąganie (porównywalne z kaolinem i sadzą techniczną), jednak poprawiał ich odporność na starzenie cieplne. Wskazano przyczyny obniżenia wytrzymałości na rozciąganie i wskazano sposoby jej poprawy.

Olej popirolityczny okazał się dobrym (o charakterze aromatycznym) zmiękcaczem mieszanek kauczukowych poprawiającym właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów.

Słowa kluczowe: piroliza całych opon samochodowych, produkty pirolizy, olej popirolityczny, węgiel popirolityczny, piroliza, sadza, wulkanizaty, elastomery, właściwości mechaniczne, plastyfikator, zmiękczac, wypełniacz

Post-pyrolytic products as components of rubber compounds

The paper presents application possibilities of main products obtained in the pyrolysis of worn out tyres (oil and carbon residue) to be used in rubber compounds containing styrene-butadiene rubber (SBR) and natural rubber (NR).

The products were manufactured in the pilot pyrolysis installation of whole tyres as result of low temperature cracking carried out in slightly elevated pressure conditions.

The post-pyrolytic coke was purified (metals were removed) and powdered, than used as filler in amounts of 50 and 75phr. The curing characteristic, the viscosity, the mechanical properties, the resistance to thermal aging, and the resistance to mechanical fatigue were measured. The vulcanizates with the post-pyrolytic coke have relatively low tensile strength (compared to clay and carbon black) but better resistance to thermal aging. The reason for lowering of tensile strength was determined and the way to improve was indicated.

The post-pyrolytic oil appears to be good softener/extender (with aromatic character) of rubber compounds, improving of mechanical properties of vulcanizates.

Key words: pyrolysis of whole tyres, post-pyrolytic products, post-pyrolytic oil, post-pyrolytic coke, pyrolysis, carbon black, vulcanizates, elastomers, mechanical properties, softeners, extenders, filler

* Instytut IMPiB, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piasztowie

** Przedsiębiorstwo Produkcyjno Handlowo-Usługowe KONMECH

1. Wprowadzenie

Ostateczne właściwości nadawane są wyrobom gumowym w nieodwracalnym procesie sieciowania makrocząsteczek polimerów – tzw. wulkanizacji. Dzięki

temu wyroby gumowe zachowują swoje właściwości w szerokim zakresie temperatury, nie są termoprzetwarzalne, co oznacza, że ich powtórne zastosowanie jest bardzo trudne, chociaż możliwe. Zużyte wyroby gumowe stanowią poważny problem ekologiczny, o skali wynikającej z wielkości produkcji przemysłu gumowe-

go, która wynosi ok. 35 mln ton rocznie [1, 3, 4]. Istnieje wiele metod zagospodarowania odpadów i zużytych wyrobów gumowych. Najprostszym, a zarazem najpowszechniejszym sposobem jest ich spalanie. Metoda ta jednak jest mniej pożądana ze względu na ograniczenia prawne spowodowane koniecznością ochrony środowiska, ujęte np. w dyrektywie unijnej *Waste Incineration Directive* [1,2].

Wtórnie wykorzystane odpady gumowe i wytworzone z nich wyroby przeważnie mają gorsze właściwości od pierwotnych wyrobów i surowców i tylko niska cena może powodować, że będą stosowane [3].

Z punktu widzenia zagadnień technicznych, środowiska i ekonomii największy problem stanowi zagospodarowanie zużytych opon samochodowych. Opony to wielowarstwowe, wielomateriałowe wyroby gumowe. Oprócz kauczuków, napełniaczy, plastyfikatorów, środków sieciujących i pomocniczych zawierają także stal (kord i drutowka) i wzmocnienia tekstylne (kordy najczęściej poliamidowe). Produkcja opon stanowi ok. 60-70% produkcji przemysłu gumowego, a ilość opon w odpadach gumowych jest prawdopodobnie jeszcze większa i wynosi ok. 80% [3, 5]. W krajach UE w 2000 roku masę zużytych opon szacowano na 2,5 mln ton [6].

Zasadnicze kierunki rozwiązania problemu zużytych opon to [2]:

- przedłużenie czasu ich użytkowania poprzez bieżnikowanie i zwiększenie trwałości;
- recykling materiałowy;
- stosowanie jako paliwo, czyli odzysk energii.

Znaczenie pirolizy w recyklingu zużytych opon nie jest obecnie duże ze względu na małą opłacalność tego procesu. Jest to jednak metoda interesująca mimo wysokich kosztów [7, 8]. Doskonalenie procesu pirolizy i rosnące ceny ropy naftowej i innych źródeł energii mogą sprawić, że opłacalność procesu będzie możliwa do osiągnięcia.

Piroliza to proces rozkładu termicznego substancji lub materiałów, prowadzony przez poddawanie ich działaniu wysokiej temperatury, ale bez kontaktu z tlenem i innymi czynnikami utleniającymi. Podczas pirolizy gumy (prowadzonej w zależności od metody w temperaturze od 400 do 700°C) powstają substancje ciekłe (oleje), gazowe i produkty stałe. Produktów gazowych jest zazwyczaj ok. 10% (głównie lekkie węglowodory, wodór, siarkowodór, tlenek węgla), produkty ciekłe stanowią ok. 44%, a pozostałość stała to ok. 46% [3].

Fracja ciekła składa się z węglowodorów o wysokiej temperaturze wrzenia, przeważnie są to węglowodory C7 do C20 [5]. Węglowodory te można rozdzielić stosując destylację frakcyjną i rafinację. Substancje stałe zwane koksikiem zawierają głównie węgiel. Otrzymane produkty ciekłe mogą mieć zastosowanie jako komponenty paliw płynnych [9, 10], powstały węgiel zaś może być użyty jako tani wypełniacz mieszanek gumowych lub po odpowiedniej obróbce może zastępować węgiel aktywny w mniej wymagających wyrobach [11].

Podczas pirolizy wymagane jest dostarczanie dużej ilości energii na ogrzanie i utrzymanie temperatury w czasie całego procesu. Utrudnieniem jest małe przewodnictwo cieplne gumy. Dlatego w znanych nam procesach pirolizy wymaga się wstępnego rozdrabniania gumy. Rozdrabnianie gumy jest również procesem trudnym i kosztownym (masywne i kosztowne granulatory), a także pochłaniającym wiele energii [2]. Ważną korzyścią wynikającą z użycia wstępnie rozdrobnionej gumy jest redukcja objętości wsadu gumowego, co pozwala na lepsze wykorzystanie objętości urządzenia do pirolizy.

W literaturze można spotkać opisy różnych technik prowadzenia pirolizy. Proces może odbywać się w układzie gaz–ciało stałe, ciecz–ciało stałe, pod zmniejszonym ciśnieniem, w obecności różnych substancji w stanie nadkrytycznym, w obecności donorów wodoru [1, 3, 4, 6-8].

Wielka różnorodność procesów pirolizy opisywanych w literaturze świadczy o ciągłych poszukiwaniach optymalnego rozwiązania, możliwego do zastosowania w sposób opłacalny i w dużej (przemysłowej) skali. Cel ten nie został jeszcze osiągnięty i stąd dalsze poszukiwania dotyczą zarówno procesu pirolizy, jak i aplikacji jej produktów.

2. Budowa urządzenia do pirolizy

Opłacalności pirolizy zależy od wyboru możliwie taniej metody prowadzenia procesu, a także od sposobu wykorzystania otrzymanych produktów. Linia do pirolizy [9], wg patentu [12], jest dostosowana do pirolizy całych opon samochodowych. Ogrzewana jest elektrycznie ze względu na łatwość sterowania oraz swobodę wyboru miejsc, w których umieszczone są grzałki. Materiał ogrzewany jest równocześnie przez grzałki znajdujące się na zewnątrz i wewnątrz opon. Linia taka zajmuje stosunkowo niewielką objętość i może być zainstalowana w miejscu, w którym gromadzone są zużyte opony, bez potrzeby transportowania ich.

Urządzenie firmy Konmech to instalacja do półtechnicznej niskociśnieniowej pirolizy całych opon samochodów osobowych. Podstawą procesu jest termiczny rozkład materiału, z którego wykonane są opony samochodowe, na zasadzie niskociśnieniowego krakingu.

Instalacja do pirolizy zbudowana jest z modułów:

- pieca pirolitycznego z centryczną komorą grzejącą,
- układu sterującego równomiernością pola grzewczego pieca,
- odbieralników produktów ciekłych i gazowych.

Parametry procesu pirolizy tak dobrano, żeby uzyskać maksymalną ilość węglowodorów ciekłych i minimalną lotnych. Łagodny kraking niemal wyklucza możliwość powstawania niebezpiecznych węglowodorów pierścieniowych. Proces odbywa się w całkowicie szczelnej instalacji i przy niewielkim nadciśnieniu, co

gwarantuje bezpieczeństwo pod względem wybuchowym. Zakres temperatury, w której zachodzi piroliza wynosi 370-400°C.

Lotne produkty pirolizy oddzielone są od gorącej części aparatu poprzez kilkukrotne zamknięcie wodne. Stożkowa kopuła (pokrywa) reaktora jest intensywnie chłodzona wodą, dzięki czemu następuje na niej wykrapanie frakcji olejowej, która poprzez odpowiedni odpływ jest odprowadzana do naczynia zbiorczego.

Medium chłodzącym urządzenie do pirolizy jest woda. Woda chłodząca znajduje się w układzie zamkniętym przy wymuszonym obiegu, a odbierane ciepło podczas chłodzenia jest wykorzystywane do ogrzewania pomieszczeń.

Otrzymywane produkty to:

- frakcja stała – węgiel (koksik) popirolityczny,
- frakcja ciekła – olej popirolityczny,
- frakcja gazowa spalana na zewnątrz pomieszczeń (nie wykorzystywano tej frakcji).

Urządzenie pozwala na jednorazowe załadowanie 10 opon osobowych o maksymalnym rozmiarze R18. Z jednej opony o masie ok. 6 kg uzyskuje się w przybliżeniu: 2,2 litra frakcji olejowej, 0,5 m³ gazu, 2,5 kg koksiku oraz 1 kg złomu metalowego. Czas trwania jednego cyklu wynosi około 3 h (bez czasu chłodzenia), całkowite zużycie energii elektrycznej w jednym cyklu wynosi około 35 kWh.

3. Charakterystyka produktów pirolizy

3.1. Węgiel popirolityczny

Zbadano podstawowe właściwości uśrednionej próbki węgla popirolitycznego otrzymanego w wyniku pirolizy opon samochodowych.

Na podstawie krzywych termogravimetrycznych oznaczono skład węgla popirolitycznego. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1 (metoda własna Instytutu – QPB.30/BLC).

Wyznaczony skład węgla popirolitycznego wykazuje znaczną zawartość substancji organicznych (w gumkach sadzy technicznej stosowanej w przemyśle gumowym nie występują), substancji mineralnych (w sadzy technicznej nieobecne). Części węglowe, jakie są obecne w węglu popirolitycznym, stanowią tylko 61% całości masy (w sadzy technicznej stanowią prawie 100%). Zawartość substancji nieorganicznych w węglu popirolitycznym jest oczywista, bowiem wiele składników mieszanek gumowych ma w tym udział (np. tlenek cynku). W niektórych oponach samochodowych stosuje się dodatek krzemionki, która powiększa ilość popiołu.

Tabela 1. Skład węgla popirolitycznego oznaczony metodą TGA

Table 1. The constitution of the post-pyrolytic coke determined TGA method

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Wyniki badań
1	Zawartość substancji organicznych	% mas.	29
2	Zawartość części węglowych	% mas.	61
3	Zawartość substancji mineralnych	% mas.	10
4	Zawartość kauczuku ^{*1}	% mas.	10

*¹ - zawartość węglowodoru (kauczuku) zawiera się w masie substancji organicznych, pozycja 1; obliczona jako różnica części organicznych i ekstraktu acetonowego.

Wyniki oznaczeń: powierzchni właściwej „one point”, liczby jodowej, liczby DBF, zawartości popiołu, pH, gęstości nasypowej, zawartości ekstraktu acetonowego i toluenowego podano w tabeli 2.

Powierzchnia właściwa węgla popirolitycznego jest stosunkowo mała, zbliżona do powierzchni sadzy nieaktywnej N990 i N991 wg normy ASTM [13]. Ze względu na bardzo dużą zawartość ekstraktu acetonowego i toluenowego wyznaczone parametry nie są miarodajne do oceny właściwości węgla popirolitycznego. Substancje ulegające ekstrakcji są prawdopodobnie zaadsorbowane na powierzchni węglowej i zniekształcają

Tabela 2. Powierzchnia właściwa „one point”, liczba jodowa, liczba DBF, zawartość popiołu, pH, gęstość nasypowa, zawartość ekstraktu acetonowego i toluenowego węgla popirolitycznego

Table 2. Specific area (one point), Iodine adsorption, DBP number, ash content, pH, bulk density, content of acetone and toluene extract of the post-pyrolytic coke

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Metoda badania	Jednostki	Wyniki
1	Powierzchnia właściwa	„One point” -ISO 5794-1	m ² /g	8,7
2	Liczba jodowa	ASTM D1510-2003	g/kg	7,5
3	Liczba DBF	BN-79/6048-02.09	cm ³ /100g	31,9
4	Zawartość popiołu w 550°C	ASTM D1506:99	%	11,0
5	pH zawiesiny wodnej	ASTM D 1512:1995 met. A		6,8
6	Gęstość nasypowa	ASTM D 1513:1999	kg/m ³	582,2
7	Ekstrakt acetonowy	Metoda własna (QPB. 29/BLC)	%	19,3
8	Ekstrakt toluenowy	Metoda własna (QPB. 29/BLC)	%	18,8

rzeczywisty wynik. Dlatego celowe było wykonanie powyższych badań po ekstrakcji węgla popirolitycznego toluenem i acetonem.

Wyniki tych badań przedstawiają tabele 3 i 4.

Tabela 3. *Oznaczenia właściwości węgla popirolitycznego po ekstrakcji acetonem*

Table 3. *Determination of the properties of the post-pyrolytic coke after acetone extraction*

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Wyniki
1	Powierzchnia właściwa	m ² /g	34,5
2	Liczba jodowa	g/kg	16,3
3	Liczba DBF	cm ³ /100 g	58
4	pH zawiesiny wodnej		6,9

Tabela 4. *Oznaczenia właściwości węgla popirolitycznego po ekstrakcji toluenem*

Table 4. *Determination of the properties of the post-pyrolytic coke after toluene extraction*

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Wyniki
1	Powierzchnia właściwa	m ² /g	49,6
2	Liczba jodowa	g/kg	22,5
3	Liczba DBF	cm ³ /100g	64
4	pH zawiesiny wodnej		6,9

Powierzchnia właściwa węgla popirolitycznego po ekstrakcji acetonem i toluenem jest dosyć duża. Zbliżoną wielkość powierzchni właściwej ma sadza półak-

tywna grupy N500 (np. N539 ma powierzchnię właściwą 41 m²/g, a N550 – 42 m²/g).

Jednak sadza z grupy N500 ma wyższą liczbę jodową (43 g/kg – N539 i N550) i znacznie wyższą liczbę DBF (wg ASTM DBP) wynoszącą 111 cm³/100 g dla N539 i 121 cm³/100 g dla N550.

Pod względem liczby jodowej węgiel popirolityczny po ekstrakcji rozpuszczalnikami jest podobny do sadzy grupy N700 (np. sadza N754 ma liczbę jodową 24 g/kg, a N762 ma liczbę jodową 27 g/kg).

Z powyższego wynika, że węgla popirolitycznego po ekstrakcji nie da się zakwalifikować do żadnej z grup sadzy klasyfikowanych wg ASTM [13]. Sadzę o takich właściwościach można jednak stosować w przemyśle gumowym pod warunkiem, że będzie oczyszczona i rozdrobniona oraz będzie miała stabilne właściwości.

3.2 Olej popirolityczny

Podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju popirolitycznego oraz porównanie ich z wymaganiami norm przedstawia tabela 5.

W tabeli 6 przedstawiono skład węglowodorowy oleju popirolitycznego oznaczony metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową.

W składzie oleju przeważają węglowodory aromatyczne, co jest poważnym mankamentem z punktu widzenia zastosowania go jako składnika oleju napędowego; może być on używany tylko jako paliwo do przemysłowych urządzeń grzewczych. Duża ilość węglowodorów aromatycznych nie przeszkadza natomiast w zastosowaniu oleju popirolitycznego jako zmiękczacza do mieszanek kauczukowych.

Tabela 5. *Podstawowe właściwości fizykochemiczne surowego oleju popirolitycznego*

Table 5. *Basic physical and chemical properties of the crude post-pyrolytic oil*

Właściwość, jednostka	Metoda badań	Olej popirolityczny	Wymagania na lekki olej opałowy PN-C-96024	
			L1	L2
Gęstość w 15°C, kg/m ³	PN-EN ISO 3675: 2004	930	maks. 860	maks. 890
Lepkość kinem. w 20°C, mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2004	6	maks. 6	maks. 8
Temp. zapłonu (t.z.) ¹⁾ , °C	PN-EN ISO 2719:2007	62 (t.o.) ²⁾	min. 56	
Temp. krzepnięcia, °C	PN 55/C-04016	-50	—	
Skład frakcyjny	PN-EN ISO 3405:2004			
początek destylacji, °C		62	—	—
do 250°C destyluje, % v/v		40	maks. 65	maks. 65
do 350°C destyluje, % v/v		82	min. 85	min. 80
95% destyluje do temp., °C		352	—	—
Zawartość zanieczyszczeń, sączek 0,8 µm, mg/kg	PN-EN ISO 116:2001	0,18	maks. 24	
Zawartość siarki, % mas.	PN-EN ISO 20847:2007	1,07	maks. 0,2	maks. 0,3
Ciepło spalania, MJ/kg	PN-ISO 8754:1993	41,7	—	

¹⁾ – tygiel zamknięty, ²⁾ – tygiel otwarty

Tabela 6. Skład węglowodorowy oleju popirolitycznego
Table 6. The constitution of the post-pyrolytic oil

Związek lub grupa związków	Zawartość, % wag
alkany	12,77
dieny	7,12
cykloalkany	4,79
cykloalkeny	3,50
węglowodory cykloalfatyczno-aromatyczne	5,78
węglowodory aromatyczne (w sumie)	46,74
— benzen	2,18
— toluen	3,89
— ksyleny	4,81
— etylobenzen	3,22
— kumen	0,80
— styren	0,91
związki zawierające tlen	0,76
nitryle	0,93
związki wielkocząsteczkowe	1,79

4. Zastosowanie węgla popirolitycznego w mieszankach gumowych

4.1. Skład mieszanek

Ze względu na przewidywany obszar stosowania sadzy popirolitycznej do wyrobów o średnich i niskich wymaganiach zdecydowano, że do badań porównawczych użyte będą wulkanizaty kauczuku naturalnego (SMR5) i SBR (Ker 1500). Ponieważ węgiel popirolityczny nie ma odpowiednika wśród sadzy technicznej znormalizowanej w ASTM [13], postanowiono użyć

w mieszankach porównawczych dwóch rodzajów sadzy: N772 i N990. Sadza popirolityczna może być również zamiennikiem kaolinu – taniego napełniacza mineralnego często stosowanego w mieszankach gumowych. Dlatego również kaolin został uwzględniony w badaniach porównawczych. Użyto kaolinu polskiej produkcji o symbolu KOG (Kopalnie Surowców Mineralnych „SURMIN-Kaolin”). Kaolin jest napełniaczem o niskiej aktywności, ma powierzchnię właściwą ok. 12 m²/g i liczbę DBF ok. 30 cm³/100 g [14].

Skład i symbole badanych mieszanek kauczukowych podano w tabeli 7 (mieszanki sadzowe i mieszanka z kaolinem).

W przypadku mieszanek zawierających kaolin zastosowano większe napełnienie ze względu na jego większą gęstość w porównaniu z sadzą, tak aby objętość kaolinu była zbliżona do objętości sadzy w mieszance.

Wszystkie mieszanki wykonywane były z tej samej kostki kauczuku KER1500 i SMR5. Procedura mieszania była zgodna z ASTM D3191-02 (dla KER 1500) i ASTM D3184-07. Mieszanki wykonywane były w mikserze laboratoryjnym o pojemności 1,2 l.

4.2. Badanie lepkości Mooneya mieszanek SBR

Wykonano mieszanki kauczukowe według składu podanego w tabeli 7, zawierające kauczuk KER1500 oraz dodatkową serię o podobnym składzie, lecz z zwiększoną zawartością sadzy do 75 cz. wag.

Badania reologiczne wykonano za pomocą lepkościomierza Mooneya typu MV 2000 (Alpha Technology), w temperaturze 100°C, wg normy PN-ISO 289-1. Oznaczono następujące wielkości:

- relaksację α , IgMU/IgS
- współczynnik relaksacji K, MU
- lepkość Mooneya, MU

Tabela 7. Skład mieszanek kauczukowych zawierających sadze do badań porównawczych.
Table 7. The formulation the compounds with carbon black to the comparative tests

Skład	Symbole mieszanek/zawartość składników (cz. wag.)						
	KER7	KER9	KERPI	KERK	SMR7	SMR9	SMRPI
SBR 1500	100	100	100	100	—	—	—
SMR-5	—	—	—	a	100	100	100
ZnO	3	3	3	3	5	5	5
Siarka	1,75	1,75	1,75	1,75	2,5	2,5	2,5
Stearyna	1	1	1	1	3	3	3
Kaolin	—	—	—	75	—	—	—
Sadza N-772	50	—	—	—	75	—	—
Sadza N-990	—	50	—	—	—	75	—
Sadza popirolityczna	—	—	50	—	—	—	75
TBBS	1	1	1	1	—	—	—
MBTS	—	—	—	—	0,6	0,6	0,6

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8 i na rysunku 1.

Tabela 8. Wyniki badań uzyskane za pomocą lepkościomierza Mooneya

Table 8. Test results obtained from Mooney viscometer

Mieszanka	Lepkościomierz Mooneya, T=100°C		
	Relaksacja α , lgMU/lgS	K, MU	ML(1+4), 100°C, MU
KER7	-0,4889	24,1	56,8
KER9	-0,4536	25	54,1
KERPI	-0,465	25,5	54,2
KER7(75)	-0,4775	27,7	69,7
KER9(75)	-0,5348	22,5	54,7
KERPI(75)	-0,5957	21,3	48,8

Właściwości reologiczne mieszanek o napełnieniu 50 cz. wag. właściwie się do siebie nie różnią, zatem węgiel popirolityczny ma właściwości reologiczne zbliżone do sadzy kontrolnych.

- wydłużenie przy zerwaniu: j.w.,
- moduły 100%, 200%, 300% – j.w.,
- twardość Shore'a – PN-80/C-04238,
- wytrzymałość na rozdzieranie – PN-ISO 34-1:98,
- odkształcenie trwałe po zerwaniu – metoda własna Instytutu,
- odkształcenie przy wielokrotnym rozciąganiu – PN-88/C-04225.

Wyniki badań

Badania kinetyki wulkanizacji wykonano za pomocą reometru ODR firmy Alpha Technology. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 9 i na rysunkach 2 i 3 (symbole mieszanek wg tabeli 7).

Węgiel popirolityczny użyty do mieszanek zawierających Ker1500 i SMR-5 powoduje obniżenie przyrostu momentu reometrycznego ΔM w stosunku do sadzy N772 i N900. Oznacza to, że gęstość usieciowania tych wulkanizatów jest mniejsza. Mniejszy jest także moment maksymalny mieszanek KERPI i SMRPI z węglem popirolitycznym w porównaniu do sadzy kontrolnych. Mieszanka zawierająca kaolin ma przyrost momentu oraz moment maksymalny jeszcze nieco

Tabela 9. Wyniki badań przebiegu wulkanizacji mieszanek zawierających sadzę i węgiel popirolityczny

Table 9. Cure characteristics of the compounds with carbon black and the post-pyrolytic coke

Właściwości	Symbole mieszanek / charakterystyka wulkanizacji, reometr ODR, 1450C						
	KER7	KER9	KERPI	KERK	SMR7	SMR9	SMRPI
M _{maks} , dNm	98,3	91,5	68	58	91	89,3	63,3
M _{min} , dNm	21,5	14,3	17,3	13	18	14,1	15,8
ΔM , dNm	76,8	77,2	50,7	45	73	75,2	47,5
t ₂ , min:s	07:30	16:30	12:00	24:00	02:00	01:42	3:00
T ₉₀ , min:s	33:00	38:00	47:00	58:00	17:30	15:00	16:00

Przy napełnieniu 75 cz. wag. widać, że mieszanka zawierająca węgiel popirolityczny ma najniższą lepkość i największą relaksację. Te właściwości reologiczne w wielu zastosowaniach są korzystniejsze od uzyskanych dla sadzy kontrolnych.

4.3. Badanie przebiegu wulkanizacji

Metody badań

- Kinetykę wulkanizacji wyznaczano według normy: PN-ISO 289-1,
- Lepkość Mooneya i czas podwulkanizacji wg: PN-ISO 289-1.

Właściwości fizyczne mieszanek badano wg następujących norm:

- wytrzymałość na rozciąganie: PN-ISO 37:1998

mniejszy niż mieszanka KERPI, zatem węgiel popirolityczny ma właściwości pośrednie między sadzą a kaolinem w przypadku mieszanek z kauczukiem Ker 1500.

Czas podwulkanizacji mieszanek KERPI jest pośredni między mieszanekami Keru 1500 napełnionymi sadzami kontrolnymi i zdecydowanie krótszy niż uzyskany dla mieszanek z kaolinem. Używając sadzy popirolitycznej należy więc zwrócić uwagę na możliwą szybszą podwulkanizację mieszanek i w przypadku, gdy jest to konieczne, zastosować inhibitory wulkanizacji. Czas wulkanizacji mieszanek KERPI jest nieco dłuższy niż w przypadku mieszanek z sadzą, ale krótszy niż mieszanek napełnionych kaolinem. Dla mieszanek z SMR-5 t₂ wzrosło niewiele, praktycznie nie powodując zmiany czasu wulkanizacji.

Wydaje się, że w przypadku mieszanek zawierających SBR zastosowanie węgla popirolitycznego zamiast sadzy wymaga jedynie niewielkiej korekty zespołu wulkanizacyjnego. W przypadku mieszanek NR żadne zmiany nie są potrzebne.

4.4. Badanie właściwości fizycznych wulkanizatów

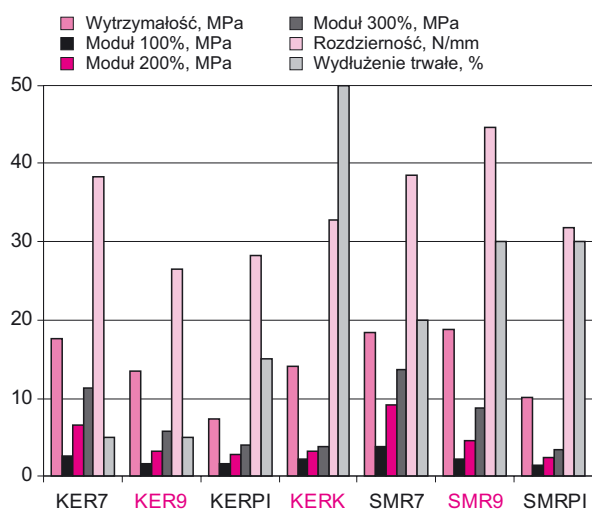
Wyniki badań właściwości fizycznych mieszanek kauczukowych zawierających węgiel popirolityczny oraz mieszanek kontrolnych podano w tabeli 10 i dodatkowo na rysunkach 1 i 2.

Tabela 10. Twardość i właściwości wytrzymałościowe mieszanek zawierających węgiel popirolityczny i sadze kontrolne oraz kaolin

Table 10. Hardness and strength properties of the compounds with the post-pyrolytic coke, carbon blacks and clay

Właściwości	Symbole mieszanek/właściwości fizyczne						
	KER7	KER9	KERPI	KERK	SMR7	SMR9	SMRPI
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	17,7	13,4	7,3	14,1	18,4	18,8	10,1
Wydłużenie przy zerwaniu, %	458	558	589	997	417	558	568
Moduł, MPa							
100%	2,6	1,6	1,5	2,1	3,8	2,1	1,4
200%	6,6	3,2	2,8	3,2	9,1	4,6	2,4
300%	11,2	5,8	3,9	3,8	13,6	8,7	3,4
Twardość, °Sh	63	57	54	58	70	60	53
Wytrzymałość na rozdzielanie, próbka kątowna, N/mm	38,3	26,5	28,3	32,6	38,4	44,5	31,6
Wydłużenie trwałe, %	5	5	15	50	20	30	30

Wartości wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów z węglem popirolitycznym, zarówno w przypadku mieszanek z Ker 1500, jak i SMR-5, są niższe niż mieszanek kontrolnych z sadzą i kaolinem. Natomiast wytrzymałość na rozdzielanie wulkanizatów z węglem popirolitycznym jest lepsza niż wulkanizatów z sadzą N990 i zbliżona do wytrzymałości wulkanizatów z ka-

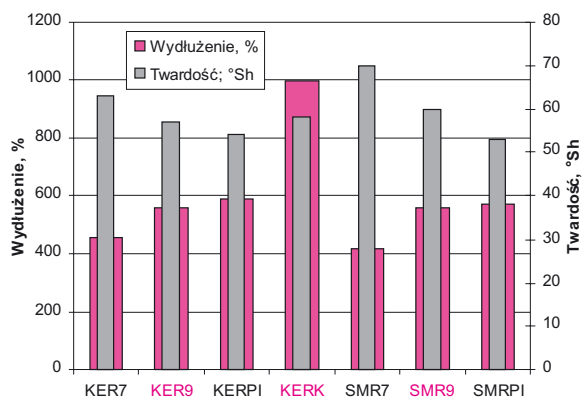


Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie i rozdzielanie, wydłużenie trwałe i moduły 100, 200 i 300% wulkanizatów o składzie podanym w tabeli 7

Fig. 1. Tensile strength, tear strength, tensile set, and modulus of 100%, 200%, 300% of the vulcanizates of the compound from table 7

olinem. Wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów wzmocnianych węglem popirolitycznym jest większe niż wulkanizatów mieszanek kontrolnych, z wyjątkiem wulkanizatu zawierającego kaolin.

Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów napełnionych węglem popirolitycznym są niższe niż mieszanek kontrolnych z powodu nie najlepszej dyspersji napełniacza w kauczuku i obecności zbyt dużych aglomeratów. Widać to na zdjęciach SEM przełomów wul-



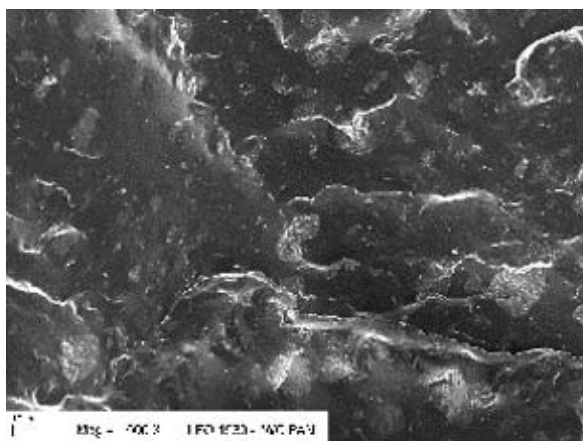
Rys. 2. Wydłużenie przy zerwaniu i twardość wulkanizatów o składzie podanym w tabeli 7

Fig. 2. The elongation at break and hardness of the vulcanizates of the compounds from table 7

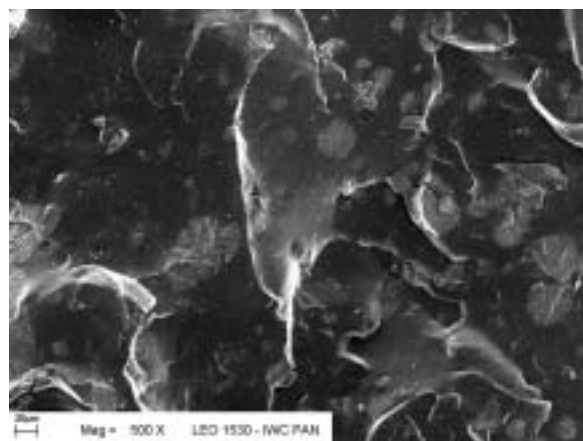
kanizatów przedstawionych na rysunkach 3 i 4. Podczas mieszania w mikserze cząstki te nie zostały rozbite (lub nie wszystkie zostały rozbite), co spowodowało ich słabą dyspersję w matrycy kauczukowej.

4.5. Badanie odporność wulkanizatów na starzenie cieplno-tlenowe

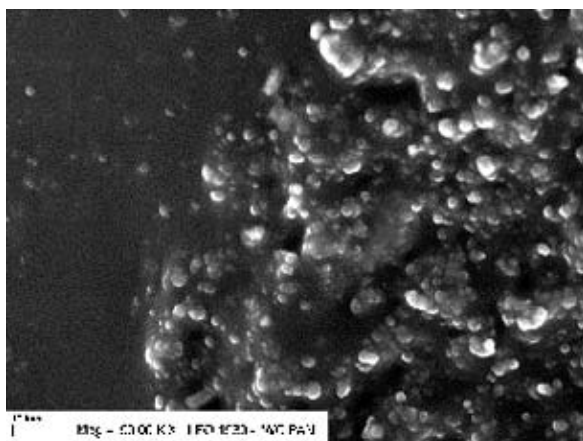
Starzenie cieplno-tlenowe wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny i sadze kontrolne



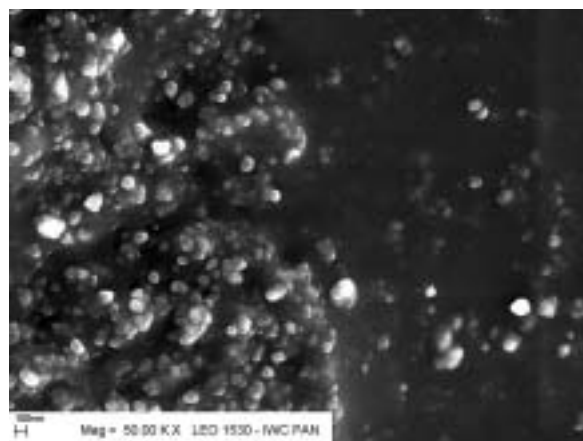
a – Wulkanizat NR, 50 phr węgla, powiększenie 500×



a – Wulkanizat SBR 50 phr węgla, powiększenie 500×



b – Wulkanizat NR, 50 phr węgla, powiększenie 50 000×



b – Wulkanizat SBR, 50 phr węgla, powiększenie 50 000×

Rys. 3. Zdjęcia SEM wulkanizatów SMR-5 zawierających 50 cz. wag. węgla popirolitycznego.

Fig. 3. SEM image of SMR-5 vulcanizates containing 50 phr of the post-pyrolytic coke

Rys. 4. Zdjęcia SEM wulkanizatów Ker1500 zawierających 50 cz. wag. węgla popirolitycznego

Fig. 4. SEM image of SBR 1500 vulcanizates containing 50 phr of the post-pyrolytic coke

Tabela 11. Wyniki starzenia wulkanizatów w temperaturze 70°C w ciągu 72 h

Table 11. Test results of aging of the vulcanizates in 70°C temperature during 72 h

Właściwości	Symbole mieszanek/odporność na starzenie					
	KER7	KER9	KERPI	SMR7	SMR9	SMRPI
Zmiana wytrzymałości na rozciąganie, %	-1,2	-15,8	-4,2	-6,52	-10,11	-5,94
Zmiana wydłużenia przy zerwaniu, %	-10,2	-19,6	-8	-14,15	-6,81	-6,51
Zmiana twardości, Sh	3	3	3	2	1	3

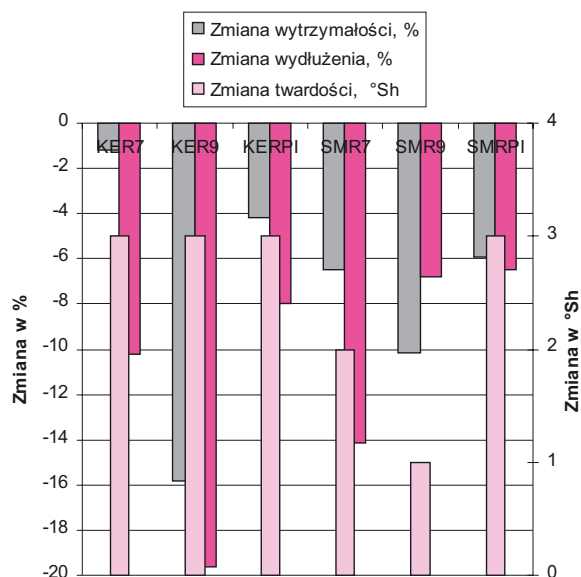
przeprowadzono w temperaturze 70°C w ciągu 72 h; są to standardowe warunki badania odporności gumy na starzenie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 11 i na rysunku 5, symbole mieszanek są zgodne z tabelą 7.

Odporność na starzenie wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny zarówno w przypadku serii z Kerem1500, jak i SMR-5, jest wyraźnie lepsza niż wulkanizatów z sadzami kontrolnymi. Prawdopodobnie substancje organiczne znajdujące się w węglu popirolitycznym mają działanie przeciwstarzeniowe. Jest to interesująca cecha węgla popirolitycznego, która pod-

nosi wartość tego napełniacza, można bowiem zmniejszyć ilość, zazwyczaj drogich, środków przeciwstarzeniowych w składzie mieszanek kauczukowych.

4.6. Odporność na wielokrotne odkształcenie

Wyniki badań odporności wulkanizatów na wielokrotne odkształcenie przy rozciąganiu za pomocą urządzenia firmy Monsanto (Fatigue to Failure Tester – FFT) przedstawia tabela 12. Przedstawione wartości



Rys. 5. Wpływ starzenia cieplno-tlenowego na właściwości wulkanizatów z węglem popirolitycznym i kontrolnych (skład mieszanek wg tabeli 7)

Fig. 5. Influence of the thermo-oxidizing aging on the properties of the vulcanizates with the post-pyrolytic coke and carbon black (compound according table 7)

określają średnią liczbę cykli odkształcenia, po której badane próbki uległy zniszczeniu.

Tabela 12. Odporność wulkanizatów na wielokrotne odkształcenie

Table 12. Resistant to fatigue of the vulcanizates

Właściwości	Symbole mieszanek/właściwości fizyczne					
	KER7	KER9	KERPI	SMR7	SMR9	SMRPI
FFT, kcykli	51	179	20	18	25	3,3

Wulkanizaty zawierające sadzę popirolityczną mają najniższą odporność na wielokrotne odkształcenie, stąd napełniacza tego nie będzie można stosować w wyrobach gumowych pracujących przy znacznie zmieniających się cyklicznych odkształceniach. Przyczyną słabej odporności na zmęczenie dynamiczne wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny może być jego zła dyspersja w matrycy kauczukowej (rysunki 6 i 7).

5. Zastosowanie oleju popirolitycznego w mieszanekach gumowych

5.1 Skład mieszanek i charakterystyka wulkanizacji

Do badań możliwości zastosowania oleju popirolitycznego jako plastyfikatora mieszanek kauczukowych użyto mieszanek o składzie przedstawionym w tabeli 13. Dla porównania właściwości wytypowano olej aromatyczny P-3 [14]. Do badań użyto wyłącznie mieszanek zawierających Ker1500, ponieważ w przypadku tego kauczuku otrzymywano większe różnice wyników przy porównywaniu węgla popirolitycznego z sadzami kontrolnymi.

Tabela 13. Skład mieszanek do badania wpływu oleju popirolitycznego jako plastyfikatora mieszanek kauczukowych

Table 13. The formulations of the compounds for the estimation of the post-pyrolytic oil as softener

Skład	Symbole mieszanek/zawartość składników w cz. wag.			
	6	6P	12	12P
SBR 1500	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearyna	1	1	1	1
N-330	50	50	50	50
P-3	6	—	12	—
Olej popirolityczny	—	6	—	12
CBS	1,2	1,2	1,2	1,2
Siarka	1,8	1,8	1,8	1,8

Wyniki badania przebiegu wulkanizacji mieszanek, o składzie wg tabeli 7, podano w tabeli 14.

Tabela 14. Wyniki badań przebiegu wulkanizacji mieszanek zawierających olej popirolityczny i kontrolny olej P3

Table 14. Cure characteristics of the compounds with carbon black and the post-pyrolytic oil and control P3 oil

Właściwości	Symbole mieszanek/charakterystyka wulkanizacji, reometr ODR, 160°C			
	6 cz.wag. P3	6 cz.wag. P	12 cz.wag. P3	12 cz.wag. P
M _{max} , dNm	82,5	82,5	76	70
M _{min} , dNm	17	17	13,5	13,5
ΔM, dNm	65,5	65,5	62,5	56,5
t ₂ , min:s	5:15	4:45	5:00	5:00
T ₉₀ , min:s	13:00	11:30	12:00	11:00

Olej popirolityczny ma niewielki wpływ na przebieg wulkanizacji – jego dodatek do mieszanki kauczukowej minimalnie skraca czas wulkanizacji. Większy wpływ na przebieg wulkanizacji obserwowano przy mniejszych zawartościach oleju (6 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku) niż przy dwukrotnie większych. Przy zawartości 12 cz. wagowych olejów kontrolnego i po-

pirolitycznego czas podwulkanizacji nie zmienił się, natomiast w przypadku mieszanki z olejem popirolitycznym czas wulkanizacji uległ skróceniu o 1 minutę w stosunku mieszanki z olejem kontrolnym P3. Jest to korzystne, ponieważ mieszanki są jednakowo bezpieczne w przerobie, a skrócenie czasu wulkanizacji niesie korzyść ekonomiczną.

5.2. Właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających olej popirolityczny

Wyniki badań właściwości fizycznych wulkanizatów zawierających olej popirolityczny oraz olej kontrolny P3 przedstawiono w tabeli 15.

Olej popirolityczny ma zbliżone działanie do oleju kontrolnego. Właściwości przy zawartości 6 cz. wag. są prawie takie same (w granicach błędów pomiarowego). Natomiast przy zawartości 12 cz. wag. właś-

węgiel popirolityczny powoduje wzrost odporności na starzenie wulkanizatów, dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie ilości środków przeciwstarzeniowych w składzie mieszanki kauczukowej.

Węgiel popirolityczny nadaje także mieszankom kauczukowym dobre właściwości reologiczne, są one nieco lepsze niż w przypadku sadzy kontrolnych.

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny jest gorsza niż wulkanizatów zawierających sadzę kontrolne i kaolin. Wynika to z obecności w wulkanizatatach zbyt dużych jego cząstek, które tylko częściowo zostały rozbite podczas mieszania. Obserwuje się z tego powodu słabą dyspersję węgla popirolitycznego w kauczuku. Wadą tego napelnacza jest także jego zapach, szczególnie intensywny zaraz po otrzymaniu w procesie pirolizy.

Zaletą węgla popirolitycznego jest jego znacznie mniejsza gęstość niż tanich napelnaczy mineralnych (kredy lub kaolinu), bowiem masa wyrobów gumowych uzyskanych z takiej mieszanki jest mniejsza.

Tabela 15. Właściwości fizyczne wulkanizatów zawierających olej popirolityczny i kontrolny.

Table 15. Physical properties of vulcanizates with the post-pyrolytic oil and standard P3 oil

Właściwości	Symbole mieszanek/właściwości fizyczne			
	6 cz.wag. P3	6 cz.wag. P	12 cz. wag. P3	12 cz. wag. P
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	22,3	22	18,2	19,5
Wydłużenie przy zerwaniu, %	652	600	582	730
Moduł				
100%	1,7	1,9	1,7	1,7
200%	3,6	4,2	3,9	3,6
300%	6,8	7,8	7,2	6,1
Twardość, °Sh	61	62	60	58
Wytrzymałość na rozdzieranie, próbka kątowna, N/mm	50,7	50,1	45,2	52,2
Wydłużenie trwałe, %	10	10	10	15

ciwości wulkanizatów z olejem popirolitycznym są nieznacznie lepsze niż w przypadku wulkanizatów zawierających olej kontrolny. W przypadku wytrzymałości na rozdzieranie olej popirolityczny daje wyraźniej lepsze wyniki.

Olej popirolityczny może więc być stosowany jako plastyfikator mieszanek kauczukowych bazujących na kauczuku SBR.

6. Podsumowanie

Węgiel popirolityczny, nawet przy prostym sposobie jego rozdrabniania, nadaje mieszankom i wulkanizatam NR i SBR zupełnie niezłe właściwości, co wskazuje na możliwość jego stosowania w mieszankach kauczukowych.

Węgiel ten nie zawiera żadnych składników, które mogłyby mieć zły wpływ na przebieg wulkanizacji (wymagane są tylko niewielkie zmiany zespołu wulkanizacyjnego w przypadku kauczuku SBR). Przeciwnie,

Wyrzewanie węgla popirolitycznego po procesie pirolizy w temperaturze około 450–600 °C zwiększa możliwości jego stosowania.

Aby węgiel popirolityczny stał się sadzą techniczną, należy go oczyścić z pozostałości metalowych, a następnie rozdrobnić np. w młynach kulowych. Wskazane byłoby, aby napelnacz otrzymany z węgla popirolitycznego spełniał wymagania normy [14] dotyczącej przesiewu: na sicie o oczku 500 mm pozostałość powinna wynosić najwyżej 0,001%, a na sicie o oczku 45 mm – najwyżej 0,1%.

Olej popirolityczny jest dobrym zmiękczacem mieszanek wykonanych z kauczuków NR i SBR. Można go dodawać do mieszanek kauczukowych bezpośrednio po procesie pirolizy. W oleju tym nie ma składników ograniczających możliwość jego stosowania w mieszankach kauczukowych.

Olej popirolityczny nie powoduje istotnych zmian przebiegu wulkanizacji mieszanek, a uzyskane wytrzymałości na rozciąganie są nieco lepsze niż w przypadku stosowania oleju aromatycznego P3.

Literatura

1. Pyskło L., Parasiewicz W., *Elastomery* 2004, **8**, nr 2, 18-24
2. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., *Poradnik – Recykling opon samochodowych*, Instytut Przemysłu Gumowego, Piastów 2005
3. Olędzka E., Pyskło L., Sobczak M., Łuksa A., *Polimery* 2006, **51**, nr 6, 405-482
4. *Materiały Konferencji Naukowej „EkoGuma”*, Warszawa listopad 1993
5. Łuksa A., Olędzka E., Sobczak M., Dębek C., *Elastomery* 2005, **2**, nr 1, 25
6. *Praca zbiorowa, Tyre Recycling After 2000: Status and Options*, Valerie L. Shulman, Etra Publication 2000, s. 11
7. Osborn J. D., *Rubber World* 1995, **212**, 34
8. Moor M., *Tier Business* 1991, **2**, 15
9. Dębek C., Magryta J., Stępkowski R., Sobczak M., Kondlewski T., *Analiza i zastosowanie ciekłych produktów niskociśnieniowej pirolizy całych opon samochodowych* (wystąpienie do Przeglądu Chemicznego)
10. Łuksa A., Sobczak M., Goś M., Wojcieszak P., Krzemińska M., Stępień A., Dębek C. „Wykorzystanie ciekłych frakcji z termodestrukcji odpadów polimerowych jako komponentów paliw węglowodorowych”, *Przemysł Chemiczny*, 2008, **6**, 715
11. Dębek C., Stępkowski R., Magryta J., Kondlewski T., „Analiza i zastosowanie stałych produktów niskociśnieniowej pirolizy całych opon samochodowych”, *Elastomery* 2009, **13**, nr 1, 24
12. Szewczyk M., Przybyłowicz J., Kondlewski T., *Patent P-368005 (14-05-2004)*
13. ASTM D 1765-06 „Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products”
14. *Guma – Poradnik Inżyniera i Technika*, Wydanie 2 poprawione, WNT Warszawa 1981



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY
ELASTOMERÓW I TECHNOLOGII GUMY
05-820 PIASTÓW ul. HARCERSKA 30



Zespół Informacji Naukowo-Technicznej

- zajmuje się gromadzeniem, opracowywaniem, przetwarzaniem i udostępnianiem informacji z dziedziny chemii i przetwórstwa elastomerów
- dysponuje specjalistycznym księgozbiorem
- posiada bogaty zbiór fachowych czasopism krajowych i zagranicznych
- wydaje czasopismo **Elastomery** – dwumiesięcznik poświęcony problemom przemysłu gumowego, zawierający artykuły o problematyce naukowo-technicznej, przedstawiający wyniki prac badawczo-rozwojowych realizowanych w placówkach badawczych i zakładach przemysłowych w Polsce i na świecie. **Elastomery** znajdują się na liście wiodących czasopism krajowych. Nadsyłane do **Elastomerów** artykuły są recenzowane przez rzeczoznawców. Artykuły zamieszczane w **Elastomerach** publikowane są w języku polskim lub angielskim. Czasopismo jest referowane w „Chemical Abstracts” i „Rapra Abstracts”
- wykonuje tematyczne zestawienia dokumentacyjne
- opracowuje referaty i przeglądy literaturowe
- organizuje specjalistyczne kursy i szkolenia z zakresu technologii gumy dla technologów, personelu laboratoriów zakładowych i średniego nadzoru technicznego
- prowadzi punkt konsultacyjny
- prowadzi działalność patentową i normalizacyjną

Ponadto zamieszcza na łamach wydawanego czasopisma:

- informacje prezentujące firmy
- ogłoszenia

Możliwe inne formy promocji

Zapraszamy do korzystania z naszych usług.

Zapraszamy do prenumerowania naszego czasopisma.

Zapewniamy wysoką jakość realizowanych zamówień.

Więcej informacji:

tel.: (022) 723 60 25 do 29 wew. 235, fax.: (0 22) 723 71 96, k.nicinski@ipgum.pl, k.nicinski@impib.pl