

Dr. Gilles Meli*, Frédéric Jouffret*, Saied Kochesfahani**

Synergizm napelniaczy – sadzy i talku MISTRON® – w mieszankach kauczukowych

Dodatek talku Mistron® do mieszanek kauczukowych napelnianych sadzą, jak również częściowe zastąpienie sadzy tym produktem, znacznie poprawia ich właściwości przetwórcze, takie jak lepkość czy szybkość płynięcia w formie wulkanizacyjnej. Poprawiają się również właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów – wydłużenie przy zerwaniu, odporność na uszkodzenie – co ma wpływ na trwałość wyrobów. Talk Mistron® poprawia także charakterystykę temperaturową procesu mieszania, ułatwia dyspersję sadzy – dlatego można skrócić czas sporządzania mieszanek nawet o 20%. W układach sieciowanych nadtlenkami talk Mistron® znacząco poprawia rozdzierność próbek prostokątnych z nacięciem wzdłużnym (ang. trousers – spodnie), jak i próbek C (prostokątnych z nacięciem poprzecznym – ang. Die C), również w podwyższonej temperaturze. Talk Mistron® stanowi tanią i ekologiczną alternatywę dla sadzy.

Słowa kluczowe: talk, sadza, środek pomocniczy, dyspersja, środek dyspergujący, odporność na przecięcie, wytrzymałość na rozdzielanie, właściwości barierowe, odporność termiczna.

Synergism of the fillers – Mistron® Talc & Carbon Black – in rubber compounds

Used in addition to or as a partial substitution of carbon black in rubber compounds, Mistron® Talc significantly improves processing properties such viscosity and mold flow, and mechanical properties such as elongation at break. Cut/tear resistance of vulcanizates is significantly enhanced with Mistron® Talc resulting in added toughness and durability in service. Mistron® Talc improves thermal performance as well as the dispersion of carbon black lowering mixing time by up to 20%. In peroxide cured systems, Mistron® Talc substantially improves trousers and Die C tear resistance even at elevated temperatures. Mistron® talc is a cost-effective and environmentally friendly alternative to carbon black.

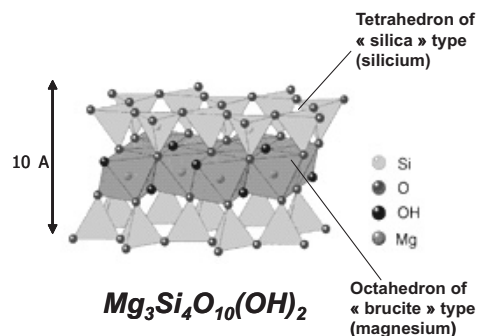
Key words: talc, carbon black, dispersing aid, tear and cut resistances, barrier properties, thermal resistance.

I. Wprowadzenie

Od ponad czterdziestu lat w przemyśle gumowym stosowany jest mikrokrystaliczny talk, który poprawia właściwości przetwórcze mieszanek kauczukowych i jakość produkowanych z nich wyrobów. Dodatek talku obniża lepkość przetwarzanych mieszanek, zwiększa szybkość płynięcia w formie wulkanizacyjnej i zmniejsza „nerw”. Użyty w połączeniu z sadzą talk działa synergicznie poprawiając właściwości wytrzymałościowe, a tym samym zwiększając trwałość gumowych wyrobów technicznych. Wyroby te, w porównaniu z niezawierającymi talku, charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną i odpornością na starzenie atmosferyczne oraz mniejszą przepuszczalnością cieczy i gazów.

Talk jest minerałem występującym w naturze w postaci płytkowej. Czysty talk to uwodniony krzemian mag-

nezu zbudowany z warstw brucytu – wodorotlenku magnezu, $Mg(OH)_2$ – rozdzielonych warstwami krzemionki, jak pokazano na rys. 1. Strukturę płytkową talku pokazuje rys. 2.



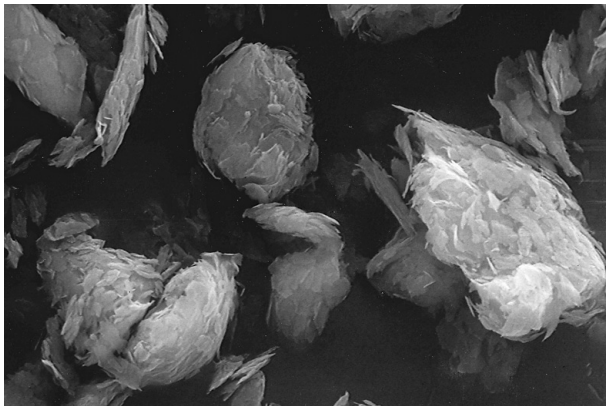
Rys. 1. Struktura talku

Fig. 1. Structure of talc

Talk nie jest higroskopijny. Ponieważ powierzchnia jego cząstek jest hydrofobowa, napelniacz ten wykazuje

* Rio Tinto Minerals, Toulouse, France

** Rio Tinto Minerals, Denver, USA



Rys. 2. Obraz SEM płytek talku
Fig. 2. SEM of platy talc

powinowactwo do substancji organicznych, m.in. kauczuków. Przekłada się to na łatwość wprowadzania talku do mieszanek, co demonstruje tabela 1.

Tabela 1. Sporządzanie mieszanek SBR na walcach
Table 1. Mill mixing study in SBR

Napełniacz mineralny	phr	Czas, min
Talk Mistron®	100	6
Kaolin twardy	100	18
Krzemionka strącana	50	24

Talk adsorbuje mniej niż 0,2% wody i nie wymaga wstępnego suszenia przed rozpoczęciem operacji mieszania. Ponieważ jest najbardziej miękkim minerałem (1 w skali Mohsa) stosowanym w przemyśle, minimalizuje zużycie urządzeń produkcyjnych.

Omawiany w niniejszym artykule mikrokrystaliczny talk firmy Mistron® produkowany jest specjalną techniką. Jego szczególną cechą jest powierzchnia właściwa – większa w porównaniu z innymi, wysokiej jakości produktami stosowanymi w przetwórstwie tworzyw. Wartość ta ma niebagatelne znaczenie dla synergicznego działania talku z sadzą w zakresie działania wzmacniającego, poprawiającego reologię i właściwości barierowe.

Do wyprodukowania mikrokrystalicznego talku potrzeba dużo mniej energii niż do produkcji sadzy, przy czym emisja CO₂ jest dziesięciokrotnie mniejsza. Częściowe zastąpienie sadzy talkiem wydaje się więc rozwiązaniem korzystnym dla środowiska naturalnego.

2. Reologia

Dodatek talku Mistron® do mieszanek sadzowych powoduje:

- obniżenie ich lepkości
- poprawę płynięcia w formie i większą wydajność wytłaczania
- redukcję „nerwu”, co ułatwia kalandrowanie i poprawia jakość kalandrowanych wyrobów
- zmniejszenie ilości generowanego ciepła.

Obniżenie lepkości mieszanek

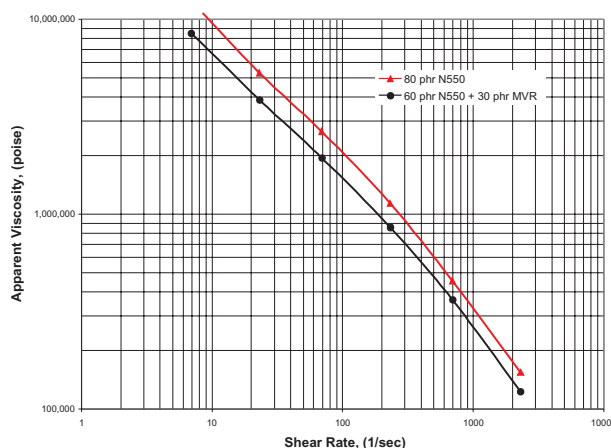
Jak pokazano w tabeli 2, produkt firmy Mistron® obniża lepkość mieszanki EPDM przeznaczonej do formowania wtryskowego samochodowych przewodów powietrznych przeznaczonych dla przemysłu motoryzacyjnego. Stopniowa modyfikacja ukazuje zmiany lepkości mieszanki w zależności od ilości talku.

Tabela 2. Lepkość Mooneya w zależności od zawartości talku

Table 2. Mooney viscosity in relation to talc content

N650 (phr)	225	202.5	180	135	90
Mistron® Talc (phr)	0	34,5	67,5	135	202,5
% wag. sadzy N650 zastąpionej talkiem	0	10	20	40	60
Lepkość Mooneya, ML 1+4 (100°C)	121	111	102	83	72
Czas podwulkanizacji wg Mooneya (T5) (min)	2,8	3,3	4,4	6	7,6
T90 (ODR @ 177°C) (min)	6,1	6,8	6,9	7,4	7

Z każdym procentem sadzy zastąpionej talkiem Mistron® lepkość Mooneya obniża się o 1 MU. Zmiana proporcji napełniaczy na korzyść talku wydłuża czas podwulkanizacji pozostając bez wpływu na optymalny czas wulkanizacji, co znacznie poprawia bezpieczeństwo procesu technologicznego.



Rys. 3. Lepkość plastycznego EPDM w funkcji szybkości ścinania

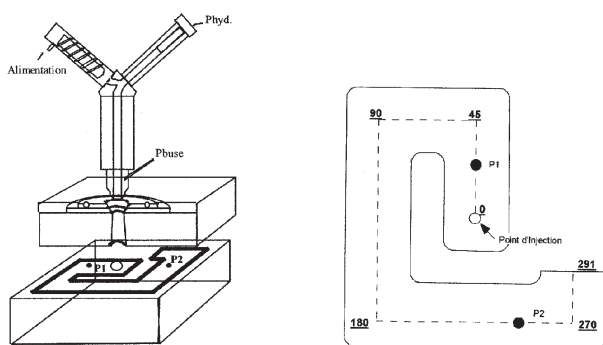
Fig. 3. Melt viscosity of EPDM vs. shear rate

Zmiany lepkości korelują również ze zmianami szybkości ścinania podczas wytłaczania oraz formowania wtryskowego – rys. 3. Mieszanki napełnione talkiem wykazują właściwości pseudo-plastyczne i mogą być uważane za podlegające prawu cieczy. Niż-

sza lepkość mieszanki pozwala na obniżenie temperatury lub ciśnienia przetwarzania, bądź na zwiększenie ilości napełniacza.

Poprawa płynięcia w formie

Talk poprawia płynięcie mieszanek sadzowych przeznaczonych do formowania techniką wtrysku. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem formy o wymiarach kanału 6 mm × 291 mm, pokazanej poniżej (rys. 4).



Rys. 4. Schemat formy wulkanizacyjnej i wytłaczanego detalu

Fig. 4. Injection mold and assembly

Zamiana 25% sadzy na talk Mistron® w mieszance EPDM umożliwiła znaczące obniżenie ciśnienia niezbędnego do prawidłowego uformowania detalu – z 592 do 487 barów. Jest to spowodowane niższą o 23% lepkością mieszanki zawierającej talk w odniesieniu do mieszanki z sadzą (tabela 3).

Tabela 3. Polepszone właściwości przetwórcze mieszanki EPDM zawierającej talk Mistron®

Table 3. Improved mold flow with Mistron® Talc in EPDM

N550 (phr)	80	60
Talk Mistron® (phr)	—	50
Stopień napełnienia (%)	25	28
Ciśnienie niezbędne do prawidłowego wypełnienia formy wulkanizacyjnej (bar)	592	487
Lepkość Mooneya, ML (1+4), 100°C	71,2	55
Czas podwulkanizacji, Mooney (T5 @ 125°C) (min)	6,75	7,2
Wypełnienie formy przy ciśnieniu 50 barów (mm)	157	238

Parametry wtrysku: szybkość ślimaka = 60 obr./min; szybkość wtrysku = 10 mm/s; dozowanie = 33 mm; czas przebywania mieszanki w urządzeniu = 15 s; temp. ślimaka = 70°C; temp. dyszy = 80°C; temp. formy = 180°C.

Poprawę płynięcia mieszanki kauczukowej z dodatkiem talku Mistron® w formie wulkanizacyjnej można

również zaobserwować mierząc długość wypełnionego odcinka przy zadanym ciśnieniu. W omawianym przypadku, tabela 3, przy ciśnieniu 50 barów mieszanka bez talku wypełniła formę na długości 157 mm, zaś mieszanka z talkiem na długości 238 mm (a więc o 52% dłuższej).

W trakcie formowania płytki talku układają się w kierunku płynięcia mieszanki. Wynikiem tego są anizotropowe właściwości materiału, co zostanie omówione w dalszej części artykułu.

3. Wzmocnienie

Talk Mistron® nie jest jedynie napełniaczem – odgrywa on również rolę **czynnika wzmocniającego**. Demonstruje to tabela 4, w której przedstawiono wyniki uzyskane dla mieszanki EPDM sieciowanej nadtlenkowo. Dane uwidaczniają:

- znaczny wzrost wydłużenia przy zerwaniu
- brak istotnych zmian wytrzymałości na rozciąganie
- wzrost wytrzymałości na rozdzieranie (próbka prostokątna trousers i próbka C).

Zastąpienie 40% sadzy talkiem Mistron® dwukrotnie zwiększa wartość wydłużenia przy zerwaniu. Tego typu zjawisko obserwowano również w przypadku wielu innych mieszanek kauczukowych.

Tabela 4. Synergizm działania talku z sadzą w mieszance EPDM sieciowanej nadtlenkowo

Table 4. Talc synergism with carbon black in peroxide cured EPDM

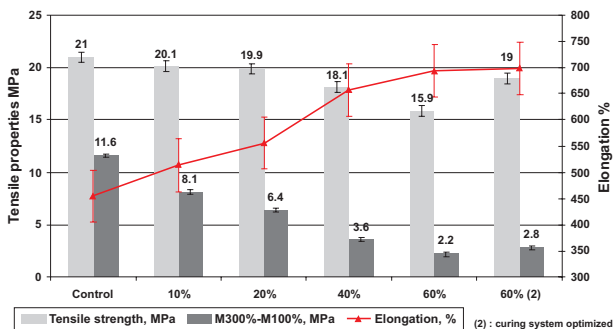
N650	225	180	135
Talk Mistron®	0	67,5	135
% wag. sadzy N650 zastąpionej talkiem	0	20	40
T _s (MPa)	8,16	10,48	10,88
E _b (%)	158	249	369
Moduł 10% (MPa)	0,50	0,52	0,59
Moduł 30% (MPa)	1,17	0,99	1,18
Moduł 50% (MPa)	1,91	1,41	1,64
Moduł 100% (MPa)	5,04	4,05	3,10
Rozdzierność – próbka C (kN/m)	16,7	28,9	26,5
Rozdzierność – próbka prostokątna trousers (KN/m)	3,2	4,7	8,9

Częściowe zastąpienie sadzy talkiem Mistron® poprawia w znacznym stopniu wytrzymałość na rozdzieranie, zarówno próbek prostokątnych z nacięciem wzdłużnym, jak i próbek C (z nacięciem poprzecznym). Wytrzymałość na rozdzieranie badanej mieszanki sieciowanej zespołem nadtlenkowym, mierzona w podwyższonej temperaturze 80°C i 121°C, zwiększyła się, co przedstawiono w tabeli 5. Dzięki poprawie tej właściwości detale mogą być usuwane z formy w wyższej temperaturze, co pozwala skrócić czas cyklu produkcyjnego, a tym samym zwiększyć wydajność.

Tabela 5. Wytrzymałość na rozdzieranie próbek trousers i próbek C w podwyższonej temperaturze
Table 5. Die C and trousers tear properties at elevated temperatures

N650	225	202,5	180	135
Talk Mistron®	0	33,8	67,5	135
% wag. sadzy N650 zastąpionej talkiem	0	10	20	40
Wytrzymałość na rozdzieranie – próbka C (kN/m)				
w 80°C	9,4	11,2	11,8	14
w 121°C	6,6	8,6	9,5	10,2
Wytrzymałość na rozdzieranie – próbka trousers (kN/m)				
w 80°C	1,4	1,8	1,6	2,6
w 121°C	0,9	0,9	1,2	1,6

W przypadku mieszanek zawierających siarkę lub donory siarki zamiana sadzy na talk skutkuje niewielkim obniżeniem wytrzymałości na rozciąganie. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany wytrzymałości standardowej mieszanki SBR wykonanej wg normy ASTM. Porównując wyniki dla próbek zawierających 60% talku można zaobserwować jednak, że po optymalizacji zespołu wulkanizującego (zwiększenie ilości siarki i TBBS)



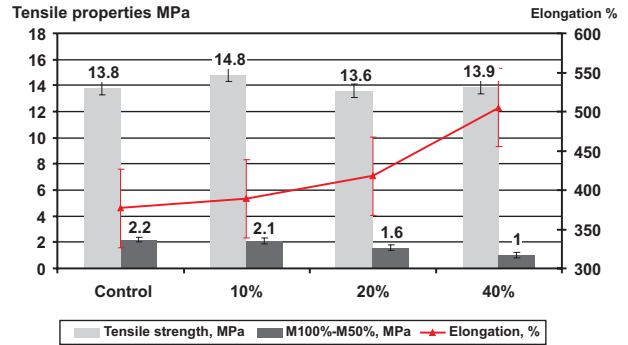
Rys. 5. Wpływ talku na właściwości mechaniczne mieszanki SBR

Fig. 5. Effects of talc on mechanical properties of SBR compound

wytrzymałość na rozciąganie ponownie wzrasta o ok. 20%, co wiąże się ze wzrostem gęstości usieciowania. Wartość wydłużenia przy zerwaniu zwiększa się nieznacznie, ale mimo wszystko jest ona o ponad 50% wyższa niż próbki wzorcowej.

Lepkość Mooneya mieszanek napełnionych sadzą i talkiem Mistron® jest znacznie niższa w porównaniu z mieszanką zawierającą jedynie sadzę. W tym układzie zmiana lepkości mieszanek koreluje z twardością wulkanizatów. Twardość można jednak ustabilizować zmieniając zawartość oleju (plastyfikatora).

Rysunek 6 ilustruje zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów EPDM. Próbka odniesienia (Control) napełniona jest jedynie sadzą i zawiera o 10 phr oleju więcej w porówna-

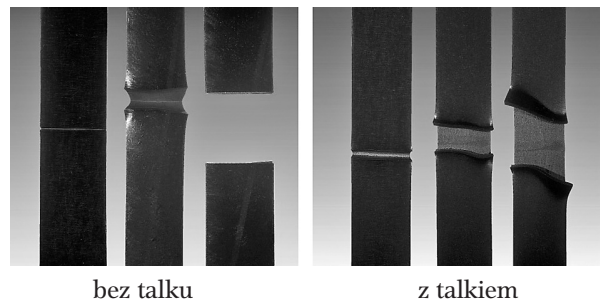


Rys. 6. Synergizm talku Mistron® z sadzą w mieszanek EPDM charakteryzujących się tą samą twardością
Fig. 6. Synergism of Mistron® Talc with carbon black at iso-hardness in EPDM

niu z pozostałymi wulkanizatami, do których dodano talk. Taka modyfikacja pozwoliła zachować tę samą twardość wulkanizatów (ang. iso-hardness). Jak można zauważyć, wytrzymałość na rozciąganie badanych wulkanizatów nie ulega zmianie ze wzrostem procentowej zawartości talku w mieszance, podczas gdy wydłużenie przy zerwaniu rośnie.

Poprawa odporności na uszkodzenie w trakcie eksploatacji

Talk Mistron® znacząco poprawia odporność i trwałość wulkanizatów podczas rozciągania naciętych próbek, co ma symulować uszkodzenie podczas użytkowania. Mieszanki zawierające jedynie sadzę rozrywają się



Rys. 7. Próbkę z nacięciem symulującym uszkodzenie w trakcie pracy

Fig. 7. Tensile specimen cut with razor to simulate damage in service

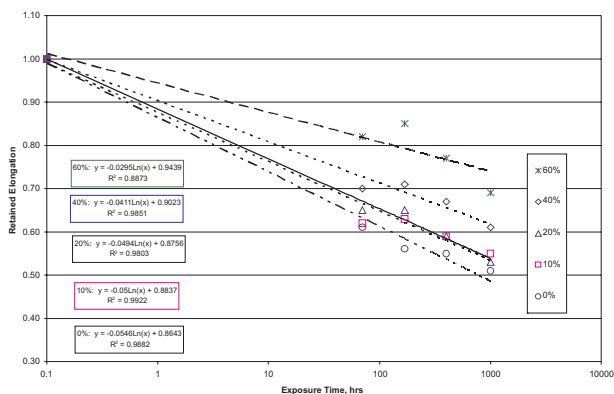
przy stosunkowo niewielkim wydłużeniu (<100%) – rys. 7, podczas gdy mieszanki z talkiem pracują dalej (co zaobserwował R.J. Eldred z General Motors Research Laboratories).

Jest to wynik anizotropowych właściwości wulkanizatu powodowanych ułożeniem płytek talku w kierunku formowania, wytłaczania lub kalandrowania i wysokiej

energii kohezji materiału zawierającego talk, powodujących zmiany kierunku spękań i zmniejszenie koncentracji naprężeń powstających w wierzchołku pęknięcia.

4. Odporność termiczna

Talk poprawia odporność gumy na przyspieszone starzenie cieplne. Jest to istotne zwłaszcza w przypadku, gdy wyrób pracuje w podwyższonej temperaturze lub w miejscu, z którego odbiór ciepła jest ograniczony (np.



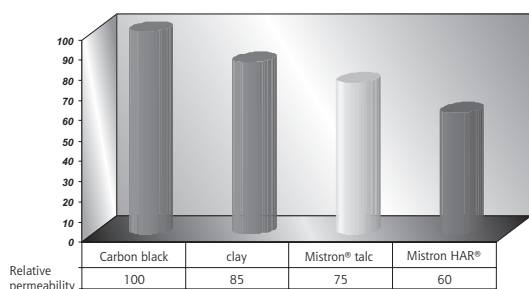
Rys. 8. Zmiany wydłużenia próbek o różnej zawartości talku poddanych przyspieszonemu starzeniu cieplnemu w temperaturze 100°C

Fig. 8. Retained elongation vs. exposure time to 100°C air; wt. % of carbon black replacement is shown

pod maską samochodu). Na rysunku 8 przedstawiono zmiany wydłużenia przy zerwaniu (ΔE_B) próbek poddanych starzeniu w temperaturze 100°C. Wulkanizaty różniły się zawartością napełniaczy – kolejno zastępowano w nich sadzę różnymi ilościami talku Mistron® (od 10 do 60%). Jak widać, w miarę zwiększania zawartości talku zmiany wydłużenia po starzeniu były coraz mniejsze.

5. Właściwości barierowe

Talk, ze względu na budowę płytkową, skutecznie poprawia również właściwości barierowe wulkanizatów



Rys. 9. Przepuszczalność powietrza w 60°C wulkanizatów BrIIR przeznaczonych na wewnętrzną warstwę opony samochodowej

Fig. 9. Air permeability at 60°C of BrIIR tire inner liner

sadzowych zmniejszając dyfuzję gazów i cieczy. Wysoki wskaźnik w tym zakresie uzyskany dla talku Mistron® HAR (rys. 9) pozwolił na jego zastosowanie w produkcji wewnętrznej warstwy opon, w celu ograniczenia spadku ciśnienia.

6. Odporność na starzenie w warunkach atmosferycznych

Talk Mistron® ogranicza migrację plastyfikatorów na powierzchnię wulkanizatów sadzowych, wydłużając tym samym czas użytkowania wyrobów. Zmniejsza się liczba opalizujących wykwitów i poprawia się ocena według skali szarości stosowanej przy produkcji uszczelek samochodowych, co przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Zmiana barwy po 500 h starzenia w komorze klimatycznej

Table 6. Colour change after 500 hours WOM (weather-o-meter) aging

Sadza (phr)	50	100	50
CaCO ₃ (phr)	50	50	50
Kaolin kalcynowany (phr)	–		100
Talk Mistron® (phr)	100		
Δb (żółknięcie)	0,006	0,737	0,656
ΔE	0,610	1,160	0,750
Ocena w skali szarości (PSA D27 1389)	4/5	3	3

Przypis: sadzowe mieszanki EPDM przeznaczone na uszczelki okien samochodowych

7. Środek dyspergujący

Wykazano, że talk Mistron® działa jako środek pomocniczy poprawiający dyspersję sadzy w mieszankach kauczukowych przeznaczonych na bieżniki opon. Umożliwia skrócenie czasu sporządzania mieszanek o 20%, co prezentuje tabela 7. Badane mieszanki zawierały 5 phr talku. Taka jego ilość zapewnia mniejsze zużycie mechaniczne części miksera, pozostając bez wpływu na właściwości reologiczne i przebieg wulkanizacji wykonywanych mieszanek oraz podstawowe właściwości mechaniczne wulkanizatów.

Tabela 7. Właściwości mechaniczne mieszanek bieżnikowych napełnionych sadzą

Table 7. Mechanical properties for black tread compounds

Talk Mistron® (phr)	0	0	5	5
Czas mieszania	T	T-20%	T	T-20%
Skala dyspersji Phillipsa ¹	6	5	9	6

t_{90} (min) ²	3,83	3,90	3,77	3,80
t_{S1} (min) ²	2,14	2,19	2,15	2,16
ML (1+4) w100°C ³	81,7	86,0	80,8	84,8
Ts (MPa)	25,4	25,3	24,9	25,2
E _b (%)	442	450	434	444
Moduł 100% (MPa)	4,10	4,17	4,50	4,47
Moduł 300% (MPa)	17,99	17,78	18,18	17,93
Tan δ w -30°C ⁴	0,1359	–	0,1233	0,1324
Tan δ w 0°C	0,7297	–	0,7431	0,7386
Tan δ w 60°C	0,1488	–	0,1515	0,1468

Przypisy: 1) ocena dyspersji wg normy Phillipsa (procedura WI 3809): 1 (zła) – 10 (doskonała); 2) reometr ODR (3° arc @ 166°C); 3) lepkościomierz Alpha Technologies MV 2000 – wg normy ASTM D 1646-00; 4) system badania elastomerów MTS: częstotliwość 10 Hz, naprężenie 7,5%, amplituda \pm 2,5%

Pomysł zastosowania talku Mistron® jako środka ułatwiającego dyspergowanie w mieszankach sadzowych może być wykorzystany w produkcji gumowych artykułów technicznych (MRG – Mechanical Rubber Goods), gdzie czas mieszania ma istotny wpływ na wydajność produkcji, a tym samym na ostateczny koszt produktu.

8. Podsumowanie

Mikrokrystaliczny talk Mistron®, stosowany jako dodatek lub jako napełniacz zastępujący część sadzy, znacząco poprawia właściwości przetwórcze mieszanek kauczukowych, takie jak lepkość, szybkość płynięcia w formie wulkanizacyjnej czy szybkość wytłaczania. Połączenie talku z sadzą daje synergiczny efekt polegający na poprawie właściwości mechanicznych wulkanizatów. Zwiększa się wartość wydłużenia przy zerwaniu, nie zmienia się wytrzymałość na rozciąganie. Rośnie odpor-

ność wulkanizatów na przebicie, co ma wpływ na jakość i dłuższą żywotność wyrobów.

Wykorzystanie talku Mistron® w mieszankach wzmacnianych sadzą poprawia ich odporność termiczną i odporność na starzenie atmosferyczne, jak również ich właściwości barierowe.

Wykazano, że talk Mistron® poprawia dyspersję sadzy i pozwala skrócić cykl wykonywania mieszanek kauczukowych o 20% bez wpływu na właściwości mechaniczne i dynamiczne wulkanizatów. Ma to niebagatelne znaczenie w przypadku, gdy etap mieszania limituje wydajność produkcji.

Tłumaczenie: Karol Niciński

Literatura

1. Noel O., ACS Rubber Division Educational Seminar on Non-Black Fillers, „Talc in Rubber”, Philadelphia (May 1995).
2. Noel O.F. and Brignac S., „Talc as a Reinforcing Pigment in Rubber – Synergy with Carbon Black”, Luzenac America Technical paper (available upon request).
3. McKelvey J.M., Polymer Processing, John Wiley & Sons, New York (1962), p.68.
4. Private correspondance with Gilles Meli, Luzenac Europe, Toulouse, France (4-00).
5. Unpublished data from Luzenac America (available upon request).
6. Eldred R.J., „Effect of Oriented Platy Filler on the Fracture Mechanism of Elastomers”, Rubber Chem. Tech., **61**, (1988) 619.
7. Meli G., „New High Aspect Ratio Talc Improves Impermeability of Tire Inner Liners”, IRC 2005 Yokohama (Oct. 2005).
8. Noel O., Meli G. and Thakkar H., „Talc as a Dispersion Aid for Reinforcing Fillers in Rubber”, Rubber World, **237**, No. 6, (March 2008) 35.

Drodzy Czytelnicy,

czasopismo „Elastomery” od kilkunastu lat pełni rolę łącznika pomiędzy jednostkami naukowo-badawczymi a przedsiębiorstwami wykorzystującymi w praktyce osiągnięcia nauki; wierzymy, że tak będzie nadal.

Mając nadzieję w dalszym ciągu spełniać Państwa oczekiwania, chcielibyśmy zaprosić do publikowania na łamach naszego czasopisma artykułów z dziedziny chemii, fizykochemii i technologii elastomerów, informacji o osiągnięciach swoich firm, wynalazkach, doktoratach oraz wydanych książkach.

Redakcja