

Urszula Ostaszewska*, Jacek Magryta**

Właściwości mieszanek kauczukowych i ich wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny

W przedstawionej pracy zbadano właściwości mieszanek kauczukowych NR, SBR i EPDM oraz ich wulkanizatów zawierających napęlniacze węglowe pochodzące z pirolizy opon samochodowych oraz porównano je z właściwościami mieszanek napęlnionych komercyjnymi sadzami technicznymi. Oznaczono podstawowe właściwości napęlniacza węglowego zgodnie z wymaganiami dla sadzy technicznej przeznaczonej dla przemysłu gumowego. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że właściwości węgla z pirolizy opon nie kwalifikują go jako odpowiednik standardowych sadzy technicznych stosowanych w przemyśle gumowym. Uzyskane wyniki badań wskazują jednakże, że właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny po obróbce mechanicznej i rozdrobnieniu do 325 mesh są zbliżone do uzyskanych z dodatkiem sadzy N772 lub N550. Otrzymane wyniki poddano obróbce metodami statystycznymi. Uzyskane współczynniki determinacji regresji liniowej dowiodły, że właściwości badanych wulkanizatów bardziej zależą od liczby olejowej niż liczby jodowej napęlniaczy.

Słowa kluczowe: piroliza gumy, napęlniacz węglowy, mieszanki kauczukowe, NR, SBR, EPDM, właściwości mieszanek, właściwości wulkanizatów, analiza statystyczna, regresja liniowa, determinacja

Properties of the rubber compounds and the vulcanizates containing pyrolytic carbon

This work investigates the properties of the rubber compounds of NR, SBR and EPDM, and their vulcanizates containing coal (char) fillers from tire pyrolysis compared to their properties with commercial carbon blacks. Performed the study the basic properties of the carbon filler like examines the technical carbon black used in the rubber industry. Based on the results, it was found that the properties of carbon from tire pyrolysis cannot be regarded as equivalent to the standard Carbon Black used in rubber industry. The obtained results indicate that the properties of the compounds and the vulcanizates containing char from pyrolysis after machining and grinding to 325 mesh are similar to those obtained when using carbon blacks N772 or N550. Examined linear regression coefficients of determination indicate that the properties of the tested vulcanizates more dependent on oil number than iodine number of the fillers.

Key words: pyrolysis of rubber, carbon filler, char, rubber compounds, NR, SBR, EPDM, properties of compounds and vulcanizates, statistical analysis, linear regression, determination

I. Wprowadzenie

Napęlniacze są jedną z najważniejszych grup składników mieszanek kauczukowych, a zatem także każdego wyrobu gumowego. Najczęściej dodaje się je w celu „wzmacniania” określonych właściwości lub ich modyfikacji. Niekiedy dodaje się je w celu obniżenia kosztów wyrobów gumowych. Najważniejszym rodzajem napęlniacza stosowanym w przemyśle gumowym jest sadza techniczna [1]. W literaturze przedmiotu jest wiele prac dotyczących różnic w budowie cząstek sadzy technicznych stosowanych w przemyśle gumowym i węgla otrzymanego w czasie pirolizy gumy, np. [2]. Prace te zostały zebrane i uzupełnione w przygotowywanej monografii [3]. Stwierdzono, że mimo istotnych różnic w budowie powierzchni cząstek napęlniacza węglowego

otrzymanego podczas pirolizy i komercyjnej sadzy technicznej, możliwe jest uzyskiwanie właściwości mieszanek i wulkanizatów zbliżonych do otrzymywanych w przypadku użycia sadzy komercyjnych, np. N550 lub N772 wg normy ASTM [4]. Głównym problemem stoso-

Mgr inż. Urszula Ostaszewska ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Od 1987 r. pracuje w IPGum „STOMIL” obecnie Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie, gdzie w latach 2008–2009 pełniła funkcję Dyrektora Oddziału. Obecnie pełni funkcję Kierownika Instytutu IMPiB. Zainteresowania naukowe: badania oraz technologia elastomerów i gumy. Jest autorką lub współautorką kilkudziesięciu publikacji naukowych i kilku monografii.



*Instytut IMPiB – Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, Piastów

**były pracownik IPGum „Stomil”

wania napętniacza popirolitycznego węglowego jest niewystarczająca stabilność jego właściwości. Dlatego w niniejszej pracy zwrócono szczególną uwagę na bardzo staranne przygotowanie mieszanek kauczukowych w mikserze laboratoryjnym w starannie kontrolowanych warunkach, aby nie wprowadzać dodatkowych możliwości błędów.

Celem przedstawionej pracy było zbadanie i ocena właściwości mieszanek – wykonanych z kauczuków: naturalnego (NR), butadienowo-styrenowego (SBR) i terpolimeru etylenowo-propylenowego (EPDM) – i ich wulkanizatów, zawierających węgiel z pirolizy opon bez jego mielenia (bezpośrednio po oddzieleniu ferromagnetyków) oraz po jego oczyszczeniu i zmieleniu. Uzyskane wyniki badań porównano z wynikami uzyskanymi dla analogicznych mieszanek i wulkanizatów zawierających sadze techniczne N550 i N772, wykonanych w ten sam sposób jak mieszanki z węglem popirolitycznym. Wybór rodzaju sadzy technicznej do porównania wynika z oceny właściwości węgla popirolitycznego oraz wcześniej wykonanych prac. W naszych pracach [5], a także w pracach innych autorów [6-9] obserwuje się duże różnice w uzyskiwanych wynikach, dlatego w dalszej części niniejszej pracy dokonano oceny wpływu właściwości węgla popirolitycznego (liczby olejowej i liczby jodowej) na właściwości badanych wulkanizatów, aby wyjaśnić przyczyny tych rozbieżności.

2. Część doświadczalna

2.1. Metodyka badań

Zakres wykonanych badań podano poniżej.

A) Skład chemiczny i właściwości sadzy z pirolizy opon według wymagań dla napętniaczy sadzowych, a mianowicie:

- zawartość substancji węglowych, mineralnych i organicznych metodą termogravimetryczną wg procedury QPB.30/BLC;
- ekstrakt acetonowy wg BN-79/6048-02.03;
- zawartość popiołu wg ASTM D 1506;
- analiza popiołu wg procedury QPB.34/BLC;
- liczba jodowa wg ASTM D 1510;
- liczba olejowa – absorpcji ftalanu dibutyłu wg BN-79/6048-02 met. ręczna;
- straty suszenia wg ASTM D 1509;
- pH wg ASTM D 1512;
- gęstość nasypowa wg ASTM D 1513;

B) Właściwości mieszanek i wulkanizatów:

- przebieg wulkanizacji za pomocą wulkametry wg PN-3417:1994; PN-ISO 6502:2007 (właściwości reometryczne);
- lepkość Moneya ML (1+4) 100°C wg PN-ISO 289-1:2007;
- właściwości wulkanizatów;
- twardość IRHD wg ISO 48:2010;
- właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu (naprężenia przy rozciąganiu, wytrzymałość przy roz-

ciąganiu, wydłużenie przy zerwaniu) wg PN-ISO 37:2007;

- odkształcenie trwałe po ściskaniu wg PN-ISO 815:1998;
- zmiany twardości, wytrzymałości na rozciąganie oraz zmiany wydłużenia po starzeniu w powietrzu (ISO 188:2011), 7 dni w temperaturze 70°C;
- odporność na zmęczenie przy wielokrotnym zginaniu – na aparacie de-Mattia wg ISO -132:2011.

2.2. Surowce i materiały

Surowce użyte do wykonania mieszanek kauczukowych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Składniki mieszanek kauczukowych stosowanych do badań

Table 1. Components of the rubber compounds used in the tests

Lp.	Nazwa chemiczna	Nazwa handlowa
1	Kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR)	KER 1500
2	Kauczuk naturalny (NR)	SMR 5
3	Kauczuk etylenowo-propylenowy (EPDM)	Keltan 512
4	Tlenek cynkowy	Biel cynkowa gatunek I
5	Kwas stearynowy	Stearyna techniczna
6	Sadza techniczna	Sadza N772
7	Sadza techniczna	Sadza N550
8	Węgiel popirolityczny -P1w	Węgiel popirolityczny P1w (zmielony, przechodzący przez sito 325 mesh) z pirolizy opon
9	Węgiel popirolityczny -P2	Węgiel popirolityczny P2 produkt „surowy” z pirolizy opon
10	Olej parafinowy	Shell Ondina 934
11	Disiarczek 2,2-dibenzotiazolu	Przyśpieszcz DM
12	N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid	Przyśpieszcz CBS
13	Disiarczek tetrametylotiuramu	Przyśpieszcz TMTD
14	4,4-ditiodimorfolina	Sulfasan R
15	Siarka	Siarka olejowana

2.3. Sporządzanie mieszanek kauczukowych, maszyny i urządzenia

Wszystkie prace związane z wykonaniem mieszanek, ich przetwórstwem i wulkanizacją próbek wykonana na urządzeniach Instytutu IMPiB – Oddziału Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie. Wykaz maszyn

i urządzeń wykorzystywanych do sporządzania mieszanek kauczukowych i wulkanizacji próbek do badań zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wykaz maszyn i urządzeń
Table 2. List of machines and equipment

Nazwa maszyny, urządzenia, oprzyrządowania	Typ, dane techniczne
Mieszarka zamknięta	Pojemność 1,2 l, firmy Farrel Bridge; regulacja prędkości obrotowej za pomocą silnika prądu stałego
Walcarka	DxL 355x600; frykcja 1,2 typ WT-300 firmy ZUT Świętochłowice
Forma do wulkanizacji próbek	Forma metalowa o wymiarach próbek
Prasa hydrauliczna	PH-2 PW-90; 400x400; elektroniczne sterowanie temperaturą pól grzejnych

Tabela 3. Skład mieszanek z kauczuku naturalnego (NR)
Table 3. Composition of compounds with natural rubber (NR)

Lp.	Nazwa składnika	Ilość składników w gramach			
		NR-770	NR-550	NR-P1w	NR-P2
1	SMR 5	900,0	900,0	900,0	900,0
2	Tlenek cynkowy	45,0	45,0	45,0	45,0
3	Stearyna	27,0	27,0	27,0	27,0
4	Sadza N772	450,0	—	—	—
5	Sadza N550	—	450,0	—	—
6.	Węgiel P1w	—	—	450,0	—
7	Węgiel P2	—	—	—	450,0
8	Przyśpieszcz DM	5,4	5,4	5,4	5,4
9	Siarka	22,5	22,5	22,5	22,5
10	Razem	1449,9	1449,9	1449,9	1449,9

Tabela 4. Skład mieszanek z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR)

Table 4. Composition of compounds with styrene-butadiene rubber (SBR)

Lp.	Nazwa składnika	Ilość składników w gramach			
		SBR-770	SBR-550	SBR-P1w	SBR-P2
1	Ker 1500	900,0	900,0	900,0	900,0
2	Tlenek cynkowy	45,0	45,0	45,0	45,0
3	Stearyna	18,0	18,0	18,0	18,0
4	Sadza N772	450,0	—	—	—
5	Sadza N550	—	450,0	—	—
6	Węgiel P1w	—	—	450,0	—
7	Węgiel P2	—	—	—	450,0
8	Przyśpieszcz CBS	10,8	10,8	10,8	10,8
9	Siarka	16,2	16,2	16,2	16,2
10	Razem	1440,0	1440,0	1440,0	1440,0

Tabela 5. Skład mieszanek z kauczuku etylenowo-propylenowego (EPDM)

Table 5. Composition of compounds with ethylene-propylene rubber (EPDM)

Lp.	Nazwa składnika	Ilość składników w gramach			
		KEL-770	KEL-550	KEL-P1w	KEL-P2
1	Keltan 512	900,0	900,0	900,0	900,0
2	Tlenek cynkowy	45,0	45,0	45,0	45,0
3	Stearyna	9,0	9,0	9,0	9,0
4	Sadza N772	450,0	—	—	—
5	Sadza N550	—	450,0	—	—
6	Węgiel P1w	—	—	450,0	—
7	Węgiel P2	—	—	—	450,0
8	Olej parafinowy	45,0	45,0	45,0	45,0
9	Sulfasan R	13,5	13,5	13,5	13,5
10	Przyśpieszcz TMTD	13,5	13,5	13,5	13,5
11	Siarka	9,0	9,0	9,0	9,0
12	Razem	1485,0	1485,0	1485,0	1485,0

Tabela 6. Sposób wykonania przedmieszek

Table 6. The method of preparing of the masterbatches

Lp.	Kolejność dodawania składników, opis operacji	Czas operacji, min	Temperatura mieszaniny, °C
1	Wprowadzenie do mieszarki i uplastycznianie kauczuku	0 – 2	80
2	Wprowadzenie tlenku cynkowego, stearyny, sadzy (lub węgla popirolitycznego) i oleju (jeśli jest w składzie)	2 – 2,5	130
3	Mieszanie składników, wyładowanie przedmieszki na walcarkę	2,5 – 5,0	150
	Łączny czas wykonywania i temperatura końcowa	5,0	150

Tabela 7. Sposób wykonania mieszanek na walcach

Table 7. The method of making compounds on the rolling mill

Lp.	Kolejność dodawania składników	Czas mieszania, minuty	Temperatura mieszanki, °C
1	Załadowanie przedmieszki z mieszarki na walcarkę, chłodzenie, homogenizacja	0 – 3	ok. 140
2	Wprowadzenie do przedmieszki siarki, przyśpieszaczy – mieszanie, homogenizacja i dyspergowanie składników mieszanki		50-60
3	Ścięcie mieszanki z walcarki w postaci płyty o grubości ok. 6 mm – do ochłodzenia	3 – 6	50-60
4	Łączny czas walcowania mieszanki	6	Temperatura otoczenia

Mieszanki kauczukowe sporządzano w procesie dwustopniowym. Pierwszy etap wykonania mieszanki prowadzono w mieszarce zamkniętej, sporządzając przedmieszkę zawierającą składniki mieszanki z wyjątkiem substancji sieciujących (przyśpieszaczy i siarki). Drugi etap sporządzania mieszanki wykonywano na walcach wprowadzając do wykonanej przedmieszki zespolone sieciujące. Mieszanki każdej grupy objętej programem badań sporządzano w sposób powtarzalny.

Skład mieszanek i namiary składników podano w Tabelach 3-5.

Sposób wykonania przedmieszek i mieszanek oraz temperaturę ich sporządzania podano w Tabelach 6 i 7.

Etap I sporządzanie przedmieszek mieszanek wykonano wg Tabeli 6; etap II wg Tabeli 7.

3. Wyniki badań

3.1. Właściwości badanych napętniaczy

Skład chemiczny i właściwości dwóch rodzajów węgla z pirolizy opon zbadane według wymagań dla napętniaczy sadzowych oraz użytych w tej pracy sadzy technicznych podano w Tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki badań właściwości węgla popirolitycznego

Table 8. Test results of the properties of pyrolytic char

Właściwości	Jednostki	Rodzaj napętniacza			
		P1w	P2	N550**	N772**
Straty suszenia w 125°C	%	1,7	1,1	maks. 1,5	maks.1,5
Adsorpcja ftalanu dibutyłu	cm ³ /100g	73,6	37,7	121±7	65±6
Liczba jodowa	g/kg	99,2	13,7	43	30
pH		5,5	6,2	7-10	7-10
Gęstość nasypowa	kg/m ³	492,7	502,9	353-369	507-430
Transmitancja ekstraktu toluenowego, %	%	93,0	*	85	75
Ekstrakt acetonowy	%	0,4	24,1	-	-
Części węglowe (sadzy)	%	84,5	82,0	99,6	99,6
Zawartość popiołu w 550°C	%	14,0	16,0	0,5	0,5
Łączna zawartość substancji organicznych i substancji lotnych	%	2,3	28,8	-	-

* – barwa roztworu ciemnobrunatna opalizująca, uniemożliwiająca pomiar transmitancji; ** – wymagania wg [4].

Uzyskany wynik liczby jodowej dla węgla popirolitycznego P2 niepoddanego obróbce jest bardzo niski (Tabela 8). Prawdopodobnie na powierzchni tego węgla zaadsorbowane były węglowodory powstające w czasie pirolizy. Innym odbiegającym nieco od przyjętych na ogół wartości jest stosunkowo niskie pH węgla P1w, prawdopodobnie w składzie tego napełniacza występowały zanieczyszczenia kwaśnymi napełniaczami mineralnymi.

3.2. Właściwości badanych mieszanek kauczukowych

Wyniki badań mieszanek kauczukowych o składzie podanym w tabelach 3-5 przedstawiono w Tabelach 9-11.

Z badań reologicznych mieszanek wynika, że właściwości mieszanki NR-P1w (zawierającej węgiel popirolityczny poddany mieleniu) są podobne do właściwości mieszanki odniesienia z sadzą techniczną N550. Zarówno lepkość mieszanek, jak też moduł minimalny i maksymalny (i wynikająca z tego różnica modułów) są w zasadzie porównywalne wynikami uzyskanymi w przypadku sadzy technicznych. Wydłużenie czasu podwulkanizacji t_{s2} i czasu wulkanizacji t_{90} mieszanki NR-P1w wynika najprawdopodobniej z niskiej wartości pH węgla P1w. Wynik pH 5,5 wskazuje na charakter kwasowy tego produktu, a kwaśne środowiska opóźniają przebieg wulkanizacji mieszanek kauczukowych. Węgiel P2 o pH 6,2 (bliskie 7) nie wykazuje działania opóźniającego w mieszance kauczukowej. Jednak przebieg wulkanizacji mieszanki z węglem P2 daje niską wartość modułu

Tabela 9. Wyniki badań mieszanek z kauczuku naturalnego (NR)

Table 9. The results of compounds with natural rubber (NR)

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		NR-772	NR-550	NR-P1w	NR-P2
1	Lepkość Mooneya 100°C ML 1+4	39,8	56,3	53,1	35,7
2	Właściwości reometryczne, temp. 150°C				
	ML _{min}	14,4	20,0	19,8	16,0
	MH _{max}	79,0	69,8	65,1	54,3
	ΔM	64,6	49,8	45,3	38,3
	ts ₂ , s	141	122	202	195
	t ₉₀ , s	424	598	923	543

Tabela 10. Wyniki badań mieszanek z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR)

Table 10. The results of compounds with styrene-butadiene rubber (SBR)

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		SBR-772	SBR-550	SBR-P1w	SBR-P2
1	Lepkość Mooneya 100°C ML 1+4	51,2	65,3	69,8	38,6
2	Właściwości reometryczne temp. 160°C				
	ML _{min}	16,3	20,9	21,4	12,5
	MH _{max}	76,8	96,2	77,8	58,6
	ΔM	60,5	75,3	56,4	46,1
	ts ₂ , s	270	276	341	349
	t ₉₀ , s	628	723	898	740

Tabela 11. Wyniki badań mieszanek z kauczuku etylenowo-propylenowego (EPDM)

Table 11. The results of compounds with ethylene-propylene rubber (EPDM)

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		KEL-772	KEL-550	KEL-P1w	KEL-P2
1	Lepkość Mooneya 100°C ML 1+4	70,8	89,4	87,8	56,9
2	Właściwości reometryczne temp. 160°C				
	ML _{min}	24,7	29,0	31,4	19,2
	MH _{max}	106,1	121,3	119,1	92,4
	ΔM	81,4	92,3	87,7	73,2
	ts ₂ , s	185	171	174	186
	t ₉₀ , s	705	753	865	783

maksymalnego (ΔM), co wiąże się z mniejszą gęstością usieciowania tej mieszanki w porównaniu z pozostałymi badanymi mieszankami.

Podobnie jak w mieszankach z kauczuku naturalnego i z podobnego powodu (pH 5,5) węgiel popirolityczny P1w wykazuje działanie opóźniające proces wulkanizacji mieszanek z kauczuku butadienowo-styrenowego (wydłużenie czasu t_{s2} i czasu t_{90}). Różnica modułów ΔM mieszanki SBR-P1w (zawierającej węgiel P1w) jest porównywalna z uzyskaną dla mieszanki z sadzą N772 (SBR-772). Mieszanki z SBR zawierające węgiel popirolityczny P2, podobnie jak mieszanki z kauczuku naturalnego wykazują najniższą gęstość usieciowania (ΔM). Lepkość mieszanki zawierającej węgiel P1w jest nieco wyższa niż lepkość mieszanki z sadzą N550.

Właściwości reologiczne mieszanki z kauczuku etylenowo-propylenowego o symbolu KEL-P1w (z węglem popirolitycznym po obróbce mechanicznej) są porównywalne z właściwościami mieszanki odniesienia KEL-550. Jedynie czas t_{90} jest dłuższy niż pozostałych badanych mieszanek. Podobnie jak inne badane mieszanki zawierające węgiel popirolityczny P2 również mieszanki EPDM wykazywały niższą różnicę modułów, co świadczy o słabej aktywności tego napełniacza w stosunku do kauczuku.

3.3. Właściwości badanych wulkanizatów

Wyniki badań wulkanizatów o składzie przedstawionym w Tabelach 3-5 podano w Tabelach 12-14.

Z Tabeli 12 wynika, że wulkanizaty mieszanek kauczuku naturalnego zawierających węgiel popirolityczny P1w mają właściwości podobne jak wulkanizaty z sadzą

techniczną N772, i zbliżone do właściwości wulkanizatów zawierających sadzę techniczną N550 (różnica tylko w twardości). Również odporność na starzenie oraz wyniki badań trwałego odkształcenia i odporności na wielokrotne zginanie są zbliżone do uzyskanych dla wulkanizatów zawierających sadzę techniczną.

W innych pracach [3, 5] obserwowano poprawę odporności na starzenie wulkanizatów zawierających węgiel popirolityczny, ale w tamtych pracach pH użytego węgla popirolitycznego było wyższe, zatem kwaśny napełniacz występujący w naszych badaniach może powodować utratę tego korzystnego efektu. Właściwości wulkanizatów z „surowym” węglem popirolitycznym w sposób istotny odbiegają od uzyskanych dla wulkanizatów zawierających sadzę techniczną.

Właściwości wulkanizatów mieszanek z kauczuku butadienowo-styrenowego (Tabela 13) zawierających węgiel popirolityczny P1w są porównywalne z właściwościami wulkanizatów z sadzami technicznymi N550 i N772. Twardość wulkanizatu SBR-P1w jest pośrednia pomiędzy wartościami uzyskanymi dla wulkanizatów z komercyjnymi sadzami technicznymi. Odporność na starzenie wulkanizatu z węglem P1w jest nieznacznie gorsza niż wulkanizatów z sadzami technicznymi, co może mieć związek z wartością pH tego napełniacza; w badaniach używano kwaśnego węgla popirolitycznego. Mogło to także mieć wpływ na zwiększenie się odkształcenia trwałego po ścisnieniu w wyniku słabszego usieciowania wulkanizatu.

Wulkanizaty zawierające węgiel popirolityczny mają gorszą odporność na wielokrotne odkształcenia. Przyczyną tego może być występowanie w napełniaczu zanieczyszczeń (wtórczeń), od których inicjują się uszkodzenia mechaniczne i/lub następuje koncentracja naprężeń.

Większość właściwości wulkanizatów mieszanek z kauczuku etylenowo-propylenowego z węglem popirolitycznym

Tabela 12. Wyniki badań wulkanizatów z kauczuku naturalnego

Table 12. The results of vulcanizates with natural rubber

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		NR-772	NR-550	NR-P1w	NR-P2
1	Wytrzymałość na rozciąganie T_{sb} , MPa	23,6	23,5	24,2	12,8
	- moduł 100%, MPa	1,5	2,9	1,7	1,1
	- moduł 200%, MPa	3,9	8,2	4,0	1,9
2	Wydłużenie względne E_b , %	584	483	574	623
3	Twardość (H), °Sh A	54	64	56	46
4	Odporność na przyspieszone starzenie cieplne w powietrzu (temp. 70°C × 72 h)				
	ΔT_{sb} - %	+1,7	-0,9	-1,7	-2,3
	ΔE_b - %	-5,8	-2,1	-1,7	+1,0
	$\Delta H \pm$ °Sh	0	-2	-2	+1
5	Odkształcenie trwałe po ścisnieniu, % 70°C × 72 h	36,9	45,1	43,2	32,2
6	Odporność na wielokrotne zginanie, liczba kcykli	19 950 nie pęka	19 950 nie pęka	19 950 nie pęka	1 000 spękania

Tabela 13. Wyniki badań wulkanizatów z kauczuku butadienowo-styrenowego
Table 13. The results of vulcanizates with styrene-butadiene rubber

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		SBR-772	SBR-550	SBR-P1w	SBR-P2
1	Wytrzymałość na rozciąganie T_{sb} , MPa	18,6	20,5	20,0	7,6
	- moduł 100%	1,8	3,7	2,5	1,1
	- moduł 200%	4,6	10,0	6,0	1,8
2	Wydłużenie względne E_b , %	529	377	481	689
3	Twardość, °Sh A	58	67	62	42
4	Odporność na przyspieszone starzenie cieplne w powietrzu (temp. 100°C × 72 h)				
	ΔT_{sb} - %	-25,3	-19,5	-31,5	-28,9
	ΔE_b - %	-56,7	-50,9	-53,8	-49,1
	$\Delta H \pm$ °Sh	+9	+7	+10	+15
5	Odkształcenie trwałe po ścisnieniu, % 100°C × 72 h	52,0	50,7	62,7	61,1
6	Odporność na wielokrotne zginanie, liczba kcykli	19 950 nie pęka	19 950 nie pęka	10 000 spękania	1 000 spękania

Tabela 14. Wyniki badań wulkanizatów z kauczuku etylenowo-propylenowego
Table 14. The results of vulcanizates of with ethylene-propylene rubber

Lp.	Właściwość	Nazwa mieszanki			
		KEL-772	KEL-550	KEL-P1w	KEL-P2
1	Wytrzymałość na rozciąganie T_{sb} , MPa	13,1	14,7	15,7	4,1
	- moduł 100%	2,6	4,0	2,8	1,6
	- moduł 200%	6,7	9,3	6,6	2,6
2	Wydłużenie względne E_b , %	321	287	377	340
3	Twardość (H), °Sh A	65	68	66	56
4	Odporność na przyspieszone starzenie cieplne w powietrzu (temp. 120°C × 72 h)				
	ΔT_{sb} - %	-18,3	+0,7	-26,1	0
	ΔE_b - %	-40,8	-32,4	-54,9	-38,5
	$\Delta H \pm$ °Sh	+3	+3	+4	+4
5	Odkształcenie trwałe po ścisnieniu, % 125°C × 72 h	61,2	65,5	70,8	70,4
6	Odporność na wielokrotne zginanie, liczba kcykli	1 000 spękania	1 000 spękania	5 000 spękania	1 000 spękania

tycznym (P1w) jest porównywalna z właściwościami wulkanizatów mieszanek z sadzami technicznymi N550 i N772. Natomiast widoczne są znaczne różnice w odporności na starzenie wulkanizatów z sadzami technicznymi i węglem popirolitycznym; próby wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska podane są w dalszej części tej pracy.

3.4. Analiza statystyczna wyników badań wulkanizatów

Liczba jodowa i liczba olejowa to dwie najważniejsze właściwości charakteryzujące napelniacze stosowane

w przemyśle gumowym. Liczba jodowa charakteryzuje powierzchnię właściwą napelniacza, a liczba olejowa jego strukturę. Postanowiono więc zbadać korelacje między uzyskanymi właściwościami wulkanizatów (bez odporności na wielokrotne zginanie) stosując model regresji liniowej, a współczynnik determinacji R^2 jako miarę korelacji modelu do danych eksperymentalnych. Przyjmuje się, że R^2 mniejsze niż 0,5 oznacza, że korelacja jest słaba.

Wyniki obliczeń determinacji przedstawiono w Tabeli 15.

Współczynniki determinacji w wielu przypadkach są niskie, jednak wyraźnie widać, że liczba olejowa jest

Tabela 15. Współczynniki determinacji R^2 regresji liniowejTable 15. Coefficients of determination R^2 of the linear regression

Właściwości wulkanizatów	Badane korelacje liniowe					
	NR korelacja z liczbą olejową	NR korelacja z liczbą jodową	SBR korelacja z liczbą olejową	SBR korelacja z liczbą jodową	EPDM korelacja z liczbą olejową	EPDM korelacja z liczbą jodową
T_{sb}	0,2672	0,3752	0,4079	0,4348	0,4195	0,5484
Moduł 100%	0,9819	0,0474	0,9738	0,1858	0,9877	0,1228
E_b	0,9719	0,0486	0,6179	0,4793	0,3535	0,3422
Twardość, °Sh A	0,9719	0,1633	0,6039	0,4624	0,7192	0,3244
ΔT_{sb}	0,0227	0,0397	0,5668	0,1565	0,0254	0,52
ΔE_b	0,0744	0,0039	0,0008	0,098	0,1032	0,6395
ΔH	0,6784	0,617	0,7856	0,1305	0,3867	0,0952
Odszkt. trwałe	0,7994	0,4822	0,3944	0,1558	0,0819	0,1405
Średnia	0,5960	0,2222	0,5439	0,2629	0,3846	0,3416

czynnikiem istotniejszym niż liczba jodowa. Szczególnie dobrze to widać w przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego, bo średnia wartość współczynnika determinacji dla zależności właściwości w funkcji liczby olejowej jest największa, a zależność w funkcji liczby jodowej najmniejsza ze wszystkich wyznaczonych średnich (Tab. 15).

Na słabe korelacje (poza małą liczbą danych) miało także wpływ niskie pH węgla P1w, od którego zależy gęstość usieciowania wulkanizatów zawierających ten napelniacz. Jak więc można było się spodziewać, właściwości na które usieciowanie ma większy wpływ (właściwości starzeniowe i odkształcenie trwałe po ściśnięciu) mają na ogół niskie wartości determinacji. Potwierdza to wcześniejsze sugestie o przyczynach zniżenia wartości tych właściwości w przypadku wulkanizatów zawierających węgiel P1w.

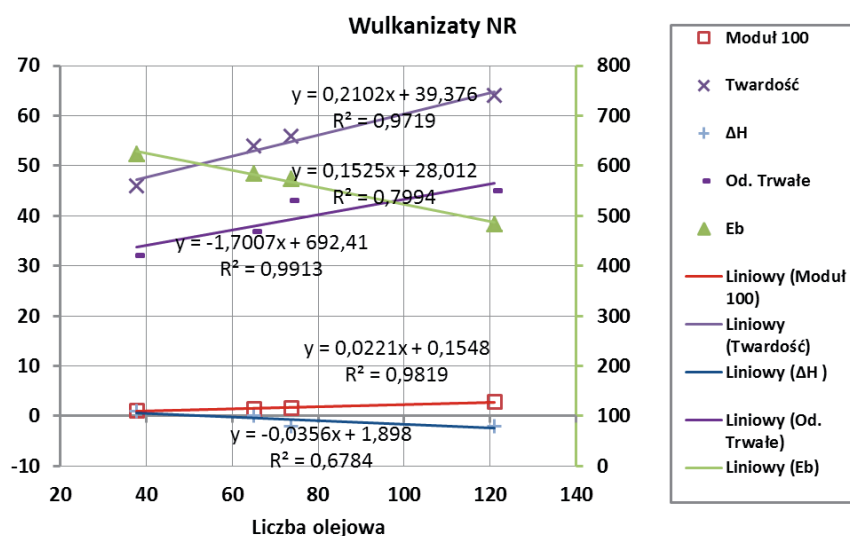
Współczynniki determinacji wulkanizatów EPDM zarówno w funkcji liczby olejowej, jak i liczby jodowej,

są niskie. Przepuszczalnie, w tym niepolarnym kauczuku wpływ kwaśnego napelniacza węglowego z pirolizy P1w był najbardziej niekorzystny dla właściwości wulkanizatów, pogarszając przy okazji badane zależności w funkcji liczby olejowej i trochę silniej w funkcji liczby jodowej.

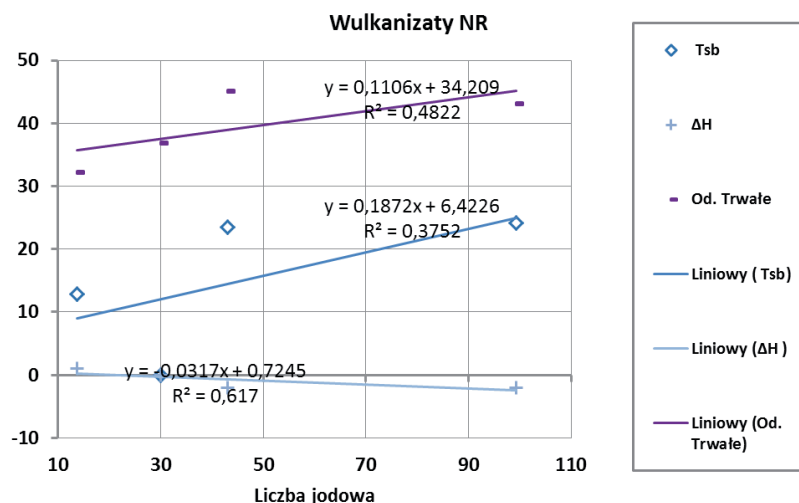
Na rysunkach (Rys. 1–6) przedstawiono wykresy wybranych właściwości o najlepszym dopasowaniu (najwyższych współczynników determinacji) w poszczególnych grupach badanych mieszanek.

Ze względu na małą liczbę wyników do wyznaczenia poszczególnych prostych regresji nie analizowano uzyskanych wartości ich parametrów, a jedynie współczynniki determinacji.

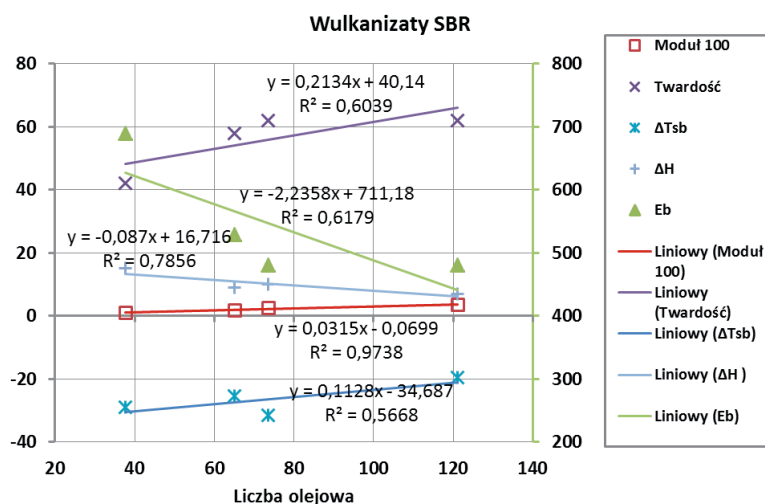
W przypadku wulkanizatów NR (Rys.1 i Rys. 2) zastanawiająca jest stosunkowo dobra zgodność z modelem liniowym, zarówno w funkcji liczby olejowej, jak i liczby jodowej, uzyskana dla zmian twardości w wyniku starzenia cieplnego oraz odkształcenia trwałego.



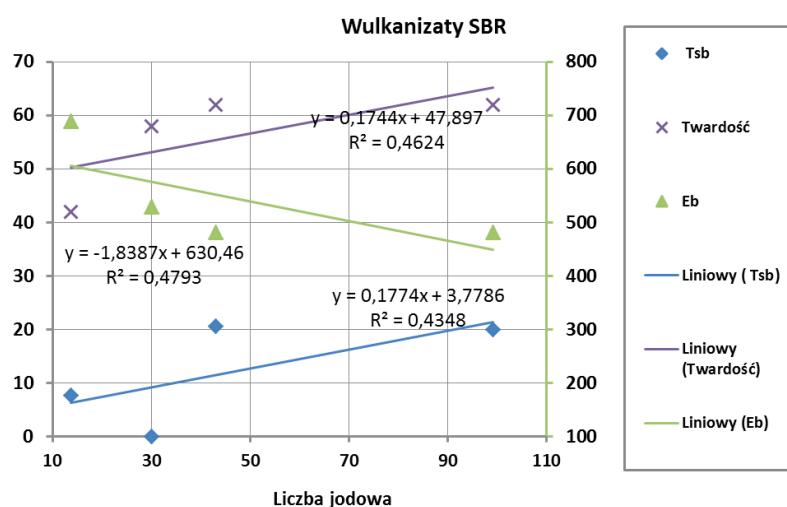
Rys. 1. Właściwości wulkanizatów NR w funkcji liczby olejowej napelniaczy
Fig. 1. Properties of NR vulcanizates as function of the oil number the fillers



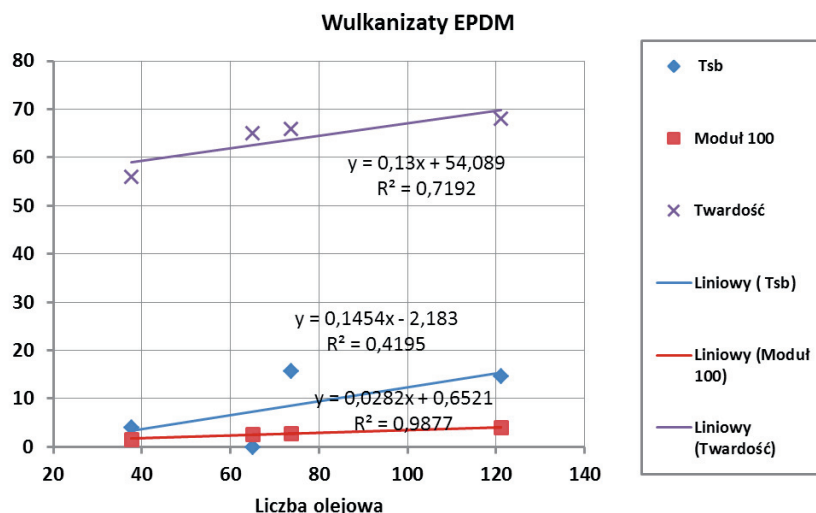
Rys. 2. Właściwości wulkanizatów NR w funkcji liczby jodowej napętniaczy
Fig. 2. Properties of NR vulcanizates as function of the iodine number the fillers



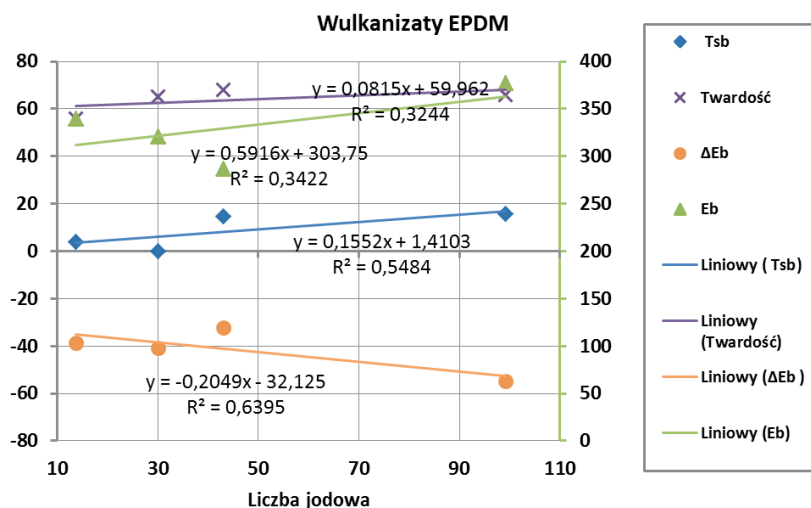
Rys. 3. Właściwości wulkanizatów SBR w funkcji liczby olejowej napętniaczy
Fig. 3. Properties of SBR vulcanizates as function of the oil number the fillers



Rys. 4. Właściwości wulkanizatów SBR w funkcji liczby jodowej napętniaczy
Fig. 4. Properties of SBR vulcanizates as function of the iodine number the fillers



Rys. 5. Właściwości wulkanizatów EPDM w funkcji liczby olejowej napętniaczy
Fig. 5. Properties of EPDM vulcanizates as function of the oil number the fillers



Rys. 6. Właściwości wulkanizatów EPDM w funkcji liczby jodowej napętniaczy
Fig. 6. Properties of EPDM vulcanizates as function of the iodine number the fillers

Zatem w przypadku kauczuku naturalnego wpływ kwaśnego napętniacza na gęstość usieciowania wulkanizatu jest prawdopodobnie relatywnie mały. Widać to także z porównania wartości tych właściwości z uzyskanymi dla wulkanizatów z sadzami technicznymi. Zgodności z modelem liniowym właściwości wulkanizatów NR w funkcji liczby jodowej są bardzo niskie i tylko zmiana twardości po starzeniu ma nieco większy współczynnik determinacji niż 0,5.

Podobnie jak wulkanizaty NR, również wulkanizaty SBR wykazują stosunkowo dobre zgodności (wysokie wartości współczynników determinacji) wtedy, gdy zależność ich właściwości jest przedstawiona w funkcji liczby olejowej (Tab. 15 i Rys. 3). Właściwości wulkanizatów SBR w funkcji liczby jodowej wskazują lepszą zgodność (Rys. 4, Tab. 15) niż to było w przypadku wulkanizatów NR, lecz nadal jest to zgodność dosyć słaba,

ponieważ w żadnym przypadku współczynnik determinacji nie przekracza wartości 0,5; jednak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie (T_{sb}), wydłużenia względnego w chwili zerwania (E_b) oraz twardości jest dosyć bliski tej wartości.

Mimo tego, że średnie wartości współczynników determinacji dla wulkanizatów EPDM są niskie, to jednak tej ogólnej tendencji nie podlegają niektóre właściwości. Wśród wyników w funkcji liczby olejowej bardzo wysoki współczynnik determinacji osiągnęła zależność modułu 100% i zupełnie niezależną twardość (Rys. 5). Wartość współczynnika determinacji bliska 0,5 ma także zależność wytrzymałości na rozciąganie w funkcji liczby olejowej. Natomiast zależności w funkcji liczby jodowej (Rys. 6) mają wysokie wartości współczynników determinacji tylko dla zmian wydłużania przy zerwaniu po starzeniu (ΔE_b), analogicznie jak poprzednio T_{sb} . Zatem

można przypuszczać, że oddziaływania napełniacz-napełniacz i napełniacz-kauczuk, które są zależne głównie od liczby jodowej i liczby olejowej, są w przypadku wyżej wymienionych właściwości (tj. modułu 100%, twardości, ΔE_b i T_{sb}) istotniejsze niż efekty wynikające z gęstości usieciowania, którą pogorsza kwaśny napełniacz węglowy P1w.

4. Podsumowanie

1. Na podstawie wyników porównawczych badań właściwości węgla popirolitycznego z pirolizy opon z właściwościami sadzy technicznych można stwierdzić, że większość zasadniczych właściwości węgla „surowego” P2 jest poniżej wymagań dla sadzy technicznych. Napełniacz ten nie powinien być stosowany jako zamiennik sadzy technicznych stosowanych w przemyśle gumowym.

2. Właściwości węgla popirolitycznego P1w nie pozwalają na sklasyfikowanie go jako ekwiwalentu jakiegokolwiek konkretnej sadzy technicznej klasyfikowanej wg ASTM, gdyż poszczególne wyniki badań różnią się od wymagań stawianym tym napełniaczom. Uzyskane wyniki umiejscawiają ten węgiel popirolityczny pomiędzy sadzami N772 i N550.

3. Wyniki badań reologicznych mieszanek wskazują, że właściwości mieszanek z węglem P1w są w dużej mierze zbliżone do właściwości mieszanek z sadzami technicznymi N772 i N550. Zasadnicza różnica w wynikach badań polega na wydłużonym czasie wulkanizacji t_{90} mieszanek z węglem P1w. Wydłużenie czasu wulkanizacji t_{90} mieszanek jest wynikiem kwasowego charakteru tego napełniacza.

4. Na podstawie wyników badań właściwości fizycznych wulkanizatów stwierdzono, że właściwości wytrzymałościowe mieszanek z sadzami technicznymi i węglem P1w są porównywalne. W przypadku zastąpienia w recepturze mieszanki sadzy technicznej z grupy N5xx lub N7xx węglem popirolitycznym podobnym do P1w – drobne korekty składu mieszanki są jednak nie do uniknięcia.

5. Wyniki badania odporności wulkanizatów na starzenie cieplne w powietrzu w przypadku wulkanizatów mieszanek z kauczuku naturalnego i butadienowo-styrenowego nie wykazują wyraźnych różnic, gdy w składzie mieszanek sadzę techniczną zastąpiono węglem popirolitycznym P1w, chociaż napełniacz ten miał odczyn kwaśny.

6. Z przeprowadzonych badań właściwości zmęczeniowych (odkształcenia trwałego po ścisnieniu i odporności na wielokrotne zginanie) wynika, że właściwości te dla wulkanizatów z węglem popirolitycznym P1w są zbliżone do wyników wulkanizatów uzyskanych z komercyjnymi sadzami technicznymi. Największa różnica wyników występuje w przypadku wulkanizatów EPDM.

7. Uzyskane wyniki badań większości właściwości potwierdzają wcześniejsze sugestie, że węgiel popirolityczny P1 (lub o zbliżonych właściwościach) może być stosowany w mieszankach kauczukowych jako zamiennik (w całości lub częściowo) sadzy technicznej N772 lub N550. Przy takiej zamianie będą jednak potrzebne korekty składu mieszanek produkcyjnych.

8. Właściwości badanych wulkanizatów bardziej zależą od liczby olejowej niż liczby jodowej napełniacza. Jest to szczególnie widoczne w przypadku wulkanizatów NR i słabiej w przypadku wulkanizatów SBR i EPDM.

9. W wymaganiach sporządzanych dla węgla popirolitycznego stosowanego jako napełniacz mieszanek kauczukowych należy zwrócić szczególną uwagę na jego pH (nie może być niższe niż 6,5), bo prowadzi to do pogorszenia wielu właściwości zależnych od gęstości usieciowania wulkanizatu.

Literatura

1. Magryta J., Dębek C., Potocki K., Makuła K., „Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów”, monografia ISBN 83-917671-2-4, Instytut Przemysłu Gumowego „STO-MIL”, Piastów 2005.
2. Sahouli B., Blacher S., Brouers F., Darmstadt H., Roy Ch., Kaliaguine S., „Surface morphology and chemistry of commercial carbon black and carbon black from vacuum pyrolysis of used tyres”, *Fuel*, Vol. 75, Issue 10, 1244-1250, August 1996.
3. Ostaszewska U., Dębek C., Magryta J. „Piroliza odpadów gumowych i otrzymane surowce wtórne”. Monografia, IIMPiB, Piastów 2014, w trakcie przygotowania do druku.
4. ASTM D 1765-06 „Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products”.
5. Magryta J. Dębek C. Stępkowski R. Kondlewski T. „Produkty pirolizy opon jako składniki mieszanek kauczukowych”, *Elastomery*, Vol. 13, nr 3, 21-31, 2009.
6. Hudec I., Feranc J., Surina I., Haydary J., *Pyrolysis of Rubber Waste*, ELASTOMERS'09, 18-20 listopada 2009, Warszawa (organizator IIMPiB), 2009.
7. Anyszka R., Mężyński J., Bielinski D.M., Grams J., *Właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy zawierającej napełniacze modyfikowane plazmą lub fluorem*, ELASTOMERS'09, 18-20 listopada 2009, Warszawa (organizator IIMPiB), 2009.
8. Cataldo F., „Preparation of Pyrolytic Carbon Black from Scrap Tire Rubber Crumb and Evaluation in New Rubber Compounds”, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 290, Issue 5, 463-467, May 23, 2005.
9. Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanciulescu M., Liu D., „Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, 1, 813-824, April 2001.