

Maria Rajkiewicz*, Jakub Czakaj**

Wykorzystanie odpadów gumowych w butylowych masach uszczelniających

Zagospodarowanie odpadu poprodukcyjnego i użytkowego jest istotnym problemem przemysłu gumowego. Komercyjnie dostępny odpad w postaci regeneratu lub proszku jest potencjalnie atrakcyjnym ekonomicznie substytutem bazy elastomerowej kauczukowych mas uszczelniających. W przypadku wyrobów uszczelniających, o przydatności mieszanek butylowych decydują ich właściwości samoprzylepne. W niniejszej pracy zbadany został wpływ zawartości odpadów gumowych na właściwości użytkowe oraz przetwórcze wykonanych mieszanek.

Słowa kluczowe: masa uszczelniająca, kauczuk butylowy, odpady gumowe, właściwości przetwórcze, właściwości użytkowe

The use of rubber reclaim in butyl sealants

Reclaimed and ground rubber was used as a substitute of isobutylene-isoprene rubber (IIR) in sealant compositions. Mixing was conducted in a Z-Blade Mixer. Adhesive, rheological and mechanical properties were determined by std. methods. A surprising raise in adhesive properties caused by rubber reclaim was observed.

Key words: butyl sealants, rubber reclaim, rheological properties, adhesive properties

I. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój przemysłu motoryzacyjnego przekłada się na stały wzrost ilości odpadów poprodukcyjnych oraz użytkowych. Tylko w krajach Unii Europejskiej produkuje się 4,67 mln ton opon rocznie, co szacuje się na 20% światowej produkcji [1]. W 2013 r. do zagospodarowania w UE pozostawało 3,3 mln ton zużytych opon, z czego prawie 40% zostało wykorzystane jako surowiec wtórny i jest to obecnie główny kierunek odzysku zużytych opon [2].

Ze względu na uwarunkowania prawne ponad 95% opon w UE jest poddawanych recyklingowi. W Polsce ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001 wprowadza zakaz składowania opon oraz ich części na wysypiskach. Obowiązek przetwarzania odpadów ustawa przenosi na przedsiębiorcę. Ze względu na to, że opona jest produktem wysoce złożonym, zagospodarowanie odpadów użytkowych jest niezwykle problematyczne. Zebrane opony dzieli się na kategorie ze względu na stopień ich zużycia. Częściowo zużyte, których bieżnik ma grubość kwalifikującą do dalszego użycia, są dopuszczone do użytku zgodnie z pierwotnym przeznaczeniem. Opony używane, nadające się do bieżnikowania, można poddać bieżnikowaniu, jeśli mają nieuszkodzony karkas.

Trzecią grupą są opony zużyte – przeznaczone do recyklingu lub utylizacji [3]. Mieszanka oponowa między innymi musi spełniać uniwersalne wymagania – wysoką

odporność na ciepło i wilgoć, promieniowanie UV, oleje oraz odporność na degradację przez mikroorganizmy. Wszystkie z wymienionych właściwości stanowią poważne wyzwanie przy recyklingu, jednak dzięki wyjątkowej odporności recyklat oponowy może być stosowany w innych produktach.

W gospodarce oponami zużytymi wyróżnia się 3 główne kierunki – zastosowanie jako paliwo, pirolizę oraz granulację. Podczas procesu granulacji odpad gumowy jest cięty na kawałki umożliwiające ich łatwe przetwórstwo. Z materiałowego punktu widzenia, opona składa się z mieszanki gumowej, włókna oraz stali. Aby odseparować elementy metalowe i włókna, pocięte kawałki przepuszcza się przez separatory magnetyczne i

Prof. dr hab. inż. Maria RAJKIEWICZ jest pracownikiem naukowym Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie. Tytuł doktora habilitowanego nauk chemicznych uzyskała na Uniwersytecie im. M. Kopernika w Toruniu. Jest autorką lub współautorką kilkudziesięciu publikacji naukowych w dziedzinie technologii polimerów oraz kilkudziesięciu patentów. Uzyskała liczne nagrody i ordery oraz medale za zasługi w dziedzinie wynalazczości. Mgr inż. Jakub CZAKAJ w roku 2011 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, kierunek inżynieria materiałowa. Od 2011 r. pracuje w AIB spółka z ograniczoną odpowiedzialnością S.K.A. Specjalność – technologia polimerów.



* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie; piastow@impib.pl

** AIB spółka z ograniczoną odpowiedzialnością S.K.A., e-mail: Jakub.Czakaj@aibsc.com.pl

powietrzne. Redukcję rozmiarów cząstek wulkanizatu uzyskuje się w procesie mielenia. Najpopularniejsze metody obejmują mielenie w temperaturze pokojowej, dla której praktycznym limitem rozdrobnienia jest 40 mesh (0,40 mm). W tym procesie uzyskuje się cząstki o nieregularnym kształcie, a ciepło powstające podczas ścinania może powodować degradację kauczuku. Aby uzyskać mniejsze uziarnienie cząstek, stosuje się mielenie kriogeniczne. Odbywa się ono poniżej temperatury zeszklenia gumy. Oprócz możliwości uzyskania rozdrobnienia nawet do 100 mesh (0,149 mm), w uzyskanym proszku nie występują stal ani włókna [4]. Istnieją również nowe sposoby przetwarzania odpadów gumowych w procesie dewulkanizacji. Wstępnie rozdrobniony w procesie mielenia odpad gumowy jest wprowadzany do leja współbieżnej wyłaczarki dwuślimakowej. W warunkach wysokiej temperatury (do 350°C) oraz dużych sił ścinających mostki siarkowe pomiędzy łańcuchami polimeru ulegają zerwaniu bez naruszenia łańcuchów węglowodorowych polimeru [5].

2. Zastosowanie rozdrobnionych odpadów gumowych

Zgodnie z normą EN-14243, w zależności od wielkości cząstek rozdrobniony odpad gumowy klasyfikuje się na strzępy (40-300 mm), czipsy (10-50 mm), granulaty (1-10 mm), miął (<1 mm) oraz ścier (<40 mm). Głównym zastosowaniem miálu gumowego jest modyfikacja asfaltu. W latach 70. McDonald opatentował technologię modyfikacji nawierzchni asfaltowych miálem gumowym metodą „mokrá” [6, 7, 8]. Zawartość miálu gumowego w asfalcie pozwala poprawić jego giętkość, elastyczność oraz odporność na pęknięcie, a także obniżyć hałas. Miął i regenerat gumowy jest również stosowany jako częściowy zamiennik kauczuku w mieszankach gumowych. Pozwala to obniżyć koszt mieszank, jednak pogarsza ich właściwości mechaniczne [9, 10].

W niniejszej pracy zbadano przydatność odpadów gumowych do modyfikacji bezrozpuszczalnikowych uszczelniaaczy na podstawie kauczuku butylowego. Mieszanki kauczuku butylowego są szeroko stosowane w przemyśle, pełnią głównie rolę uszczelniającą w oponach, węzłach parowych, uszczelkach, kitach, uszczelniaaczach i pokryciach dachowych. Ze względu na niską przepuszczalność wilgoci mieszanki butylowe znalazły zastosowanie jako izolatory w instalacjach elektrycznych. Dzięki dobrym właściwościom tłumiącym kauczuk butylowy ma zastosowanie w przekładkach wibroizolacyjnych [11].

3. Część doświadczalna

3.1. Surowce

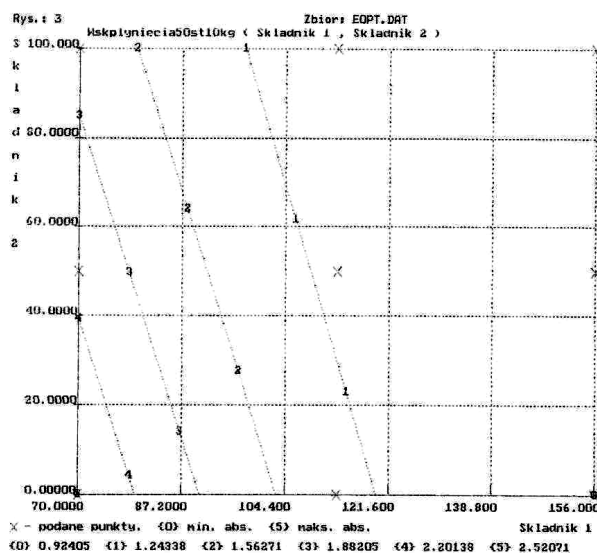
W badaniach technologicznych mieszank stosowano kauczuk IIR o lepkości Mooneya ML(1+8, 125°C)

51±5 MU oraz stopniu nienasycenia 1,6% (prod. NKNH), regenerat oponowy o lepkości Mooneya ML(1+4, 100°C) 40±10 i zawartości kauczuku >50% dostarczony przez Torimex, proszek gumowy WILPowder 80 o rozdrobnieniu 80 mesh dostarczony przez WIL AG, regenerat butylowy Ecorr RBR70 o lepkości Mooneya ML(1+4, 100°C) 37±7 i zawartości kauczuku 53 ± 3% (producent Rubber Resources B.V.). Jako składnik mieszanek wykorzystano również żywicę węglowodorową C5 o temperaturze mięknienia 99°C, olej parafinowy o lepkości kinematycznej 150 cSt w temp. 40°C (prod. Lotos). Jako wypełniacza użyto kredy o średniej wielkości ziarna 2,5 um, wilgotności 0,3% (prod. Omya).

3.2. Metodyka badań

Optymalizację właściwości wykonano za pomocą programu komputerowego ANALIZA. Uzyskano krzywe aproksymacyjne badanych właściwości mieszanek (wskaźnik płynięcia, plastyczność Mooneya, gęstość, siła klejenia 180°, przyczepność początkowa „loop tack”).

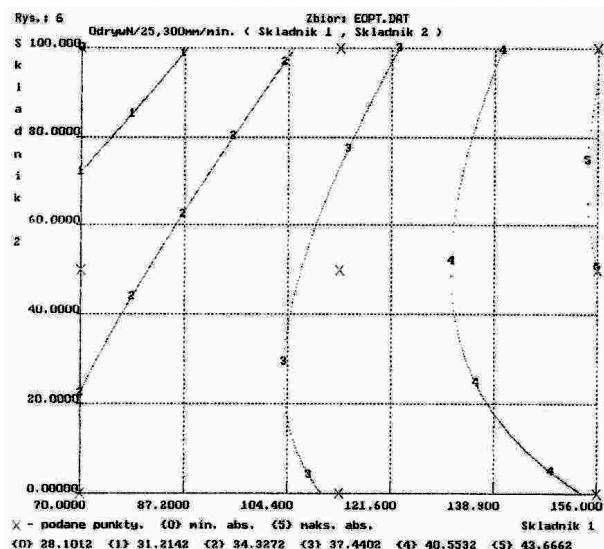
Mieszanki uszczelniające przygotowano z zastosowaniem kauczuku butylowego oraz poliizobutylenu zgodnie z przeznaczeniem i wymaganiami technicznymi użytkowników (niska przepuszczalność gazów, permanentna przyczepność, elastyczność w niskich temperaturach). Wykonano serie mieszank próbnych przy zmiennej ilości składników (regenerat, kreda) wg tabeli 5.



Rys. 1. Wpływ Składnika I i Składnika II na wskaźnik szybkości płynięcia mieszanek serii EOPT

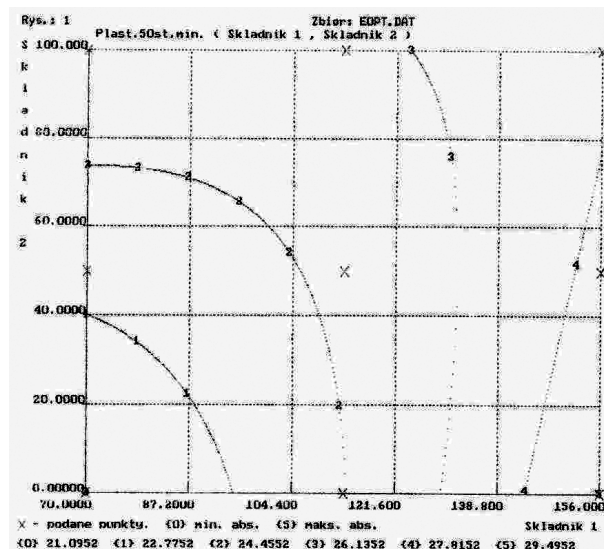
Fig. 1. Effect of the I and II components on the MFI of EOPT series

Wyniki badań przedstawiono za pomocą wykresów konturowych, które obrazują zmianę właściwości mieszank w zależności od zawartości regeneratu (Składnik I) i zawartości kredy (składnik II). Niektóre z badanych



Rys. 2. Wpływ Składnika I i Składnika II na siłę klejenia mieszanek serii EOPT

Fig. 2. Effect of the I and II components on the peel adhesion of EOPT series



Rys. 3. Wpływ Składnika I i Składnika II na plastyczność Mooneya, ML mieszanek serii EOPT

Fig. 3. Effect of the I and II components on the Mooney viscosity, ML of the EOPT series

właściwości w zależności od Składnika I i Składnika II przedstawiono na rys. 1-3.

3.3. Metody analityczne

Właściwości reologiczne mieszanek (plastyczność) oznaczono za pomocą aparatu Mooneya MV 2000E. Właściwości mieszanek oznaczono wg norm: wskaźnik szybkości płynięcia – ISO 1133:2002, plastyczność Mooneya – PN ISO 289-1:2007, gęstość – PN ISO 2781 + AC1:1996 met. A. Siłę klejenia 180°, przyczepność początkową „loop tack” oznaczono na podstawie norm FINAT 1 oraz FINAT 9. Ocenę wyników badań przeprowadzono wykorzystując wykresy konturowe wygenerowane za pomocą programu ANALIZA. Program ten wyznacza metodą aproksymacyjną krzywe łączące punkty o tych samych wartościach właściwości. Program pozwala na analizę dowolnych grup danych wejściowych. Wykresy przedstawiające zależności badanych właściwości mieszanki EOPT (plastyczność, wskaźnik płynięcia, gęstość, przyczepność początkowa, siła klejenia) zostały opracowane z wykorzystaniem programu ANALIZA.

4. Omówienie wyników

Na podstawie mieszanki referencyjnej, o właściwościach podanych w tab. 1, niezawierającej odpadów gumowych, wytworzonej z surowców wymienionych w części doświadczalnej, wykonano mieszanki próbne z wykorzystaniem odpadów gumowych. Do badań wytypowano dwa rodzaje odpadów gumowych – miął gumowy WILPowder 80 oraz regenerat oponowy Torimex. Miął gumowy WILPowder 80 został wytypowany ze względu na małą wielkość ziarna (80 mesh, <0,18 mm),

która nie powinna utrudniać konfekcjonowania masy butylowej. Ze względu na wielkość cząstek oraz fakt, że kauczuk zawarty w tym miąle jest usieciowany, produkt WILPowder można traktować jako wypełniacz masy uszczelniającej. W przypadku regeneratu oponowego, odpad przeszedł proces dewulkanizacji, można więc spodziewać się jego lepszej dyspersji w masie. Przygotowane receptury oparte na miąle oraz regeneracie zawierały 0,7-3,5% odpadów gumowych w masie. Wykonano 5 próbek o rosnącej zawartości odpowiedniego odpadu i zbadano wpływ jego zawartości na podstawowe właściwości użytkowe oraz przetwórcze mieszanki.

Tabela 1. Właściwości receptury referencyjnej REF
Table 1. Properties of REF reference formulation

Właściwość	REF
Moment maksymalny, M_{maks} , dNm	21,5
Moment minimalny, M_{min} , dNm	17,1
Wskaźnik płynięcia, g/10min (50°C, 10 kg)	4,22
Przyczepność początkowa (adhezja), N/25 mm	27
Siła klejenia (kohezja), N/24 mm	30,5

Mieszanki wypełniane miąłem gumowym (seria WTPP, tab. 2) wykazują znaczny spadek kohezji oraz adhezji. Dodatek powyżej 1,4% miąlu powodował jednostajny spadek wymienionych właściwości. Spadek kohezji najprawdopodobniej jest wynikiem braku kompatybilności między bazą elastomerową masy (IIR) i usieciowanym kauczukiem SBR, będącym głównym składnikiem miąlu. Obniżenie adhezji jest najprawdopodobniej

Tabela 2. Właściwości mieszanek serii WTPP
Table 2. Properties of WTPP series compounds

Właściwość	Symbol				
	WTPP1	WTPP2	WTPP3	WTPP4	WTPP5
WILPowder80, phr	10	20	30	40	50
Moment maksymalny, M_{maks} , dNm	37,1	38,3	39,5	38,3	50,9
Moment minimalny, M_{min} , dNm	32,9	33,3	35,4	34,3	43,1
Wskaźnik płynięcia, g/10 min (50°C, 10 kg)	0,09	0,07	0,06	0,04	0,01
Przyczepność początkowa (adhezja), N/25 mm	21,3	23,7	13,2	11,0	7,7
Siła klejenia (kohezja), N/24 mm	18	17	7,5	7,5	7,5
Typ oderwania	Adh./koh.	Koh.	Adh.	Adh.	Adh.

Tabela 3. Właściwości mieszanek serii WTPR
Table 3. Properties of WTPR series compounds

Właściwość	Symbol				
	WTPR1	WTPR2	WTPR3	WTPR4	WTPR5
Regenerat oponowy Torimex, phr	10	20	30	40	50
Moment maksymalny, M_{maks} , dNm	35,1	30,1	34,6	29,3	27,0
Moment minimalny, M_{min} , dNm	31,3	26,7	29,3	26,2	23,3
Wskaźnik płynięcia, g/10 min (50°C, 10 kg)	1,23	0,7	0,23	0,67	1,48
Przyczepność początkowa (adhezja), N/25 mm	19,6	16,4	20,3	20,8	28,3
Siła klejenia (kohezja), N/24 mm	20	20	26	28	26,5
Typ oderwania	Koh.	Koh.	Koh.	Koh.	Koh.

Tabela 4. Właściwości użytkowe mieszanek serii E
Table 4. Properties of E series compounds

Właściwość	Symbol			
	E1	E2	E3	E4
BK1675 (IIR), phr	100	0	50	75
Ecorr RBR70 (regenerat butylowy), phr	0	450	225	113
Siła klejenia (kohezja), N/24 mm	30,5	15	25,5	28
Typ oderwania	Koh.	Adh.	Adh./koh.	Adh./koh.

Tabela 5. Właściwości mieszanek serii EOPT
Table 5. Properties of EOPT series

Właściwość	Symbol								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kreda strącana, phr	0	50	100	0	50	100	0	50	100
Ecorr RBR70 (regenerat butylowy), phr	70	70	70	113	113	113	156	156	156
Moment maksymalny, M_{maks} , dNm	27,2	29,1	34,6	32,4	33,6	32,9	37,9	37,5	38,7
Moment minimalny, M_{min} , dNm	20,8	22,6	26,9	25,5	25,0	24,5	28,7	28,6	28,0
Wskaźnik płynięcia, g/10 min (50°C, 10kg)	2,59	2,17	1,67	1,12	1,23	1,21	1,09	0,83	1,07
Gęstość, g/cm ³	1,65	1,66	1,69	1,65	1,67	1,67	1,62	1,63	1,65
Przyczepność początkowa (adhezja), N/25 mm	13,0	14,1	13,6	21,2	21,9	21,1	22,7	19,6	23,7
Siła klejenia (kohezja), N/24 mm	25	25	10	25	25,5	26	28,5	28,5	29
Typ oderwania	Koh.	Koh.	Adh.	Adh./koh.	Adh./koh.	Koh.	Adh./koh.	Adh./koh.	Adh./koh.

spowodowane zwiększającą się ilością drobin miazgi na powierzchni badanej próbki. Zaobserwowano wzrost wartości plastyczności Mooneya oraz spadek wskaźnika płynięcia przy rosnącym dodatku miazgi. Potwierdza to założenie, że miazga gumowa zachowuje się w badanych masach uszczelniających jak wypełniacz.

Mieszanki wykonane z wykorzystaniem regeneratu oponowego (seria WTPR, tab. 3) wykazują polepszenie właściwości użytkowych masy uszczelniającej wraz ze wzrostem zawartości regeneratu. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu 3% regeneratu oponowego. Kohezja mieszanek rośnie wraz ze wzrostem zawartości regeneratu, adhezja utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Podobnie jak w przypadku miazgi gumowej, baza elastomerowa (IIR) nie jest kompatybilna z dewulkanizowanym SBR. Wzrost kohezji mieszanek jest prawdopodobnie spowodowany żywicami oraz sadzą występującą w znacznej ilości w regeneracie. W przypadku właściwości przetwórczych, zaobserwowano spadek lepkości Mooneya mieszanek wraz ze zwiększaniem dodatku regeneratu. Wskaźnik płynięcia zmienia się niejednostajnie, jednak pomiary są obciążone dużym błędem ze względu na występujące w masie grudki regeneratu. Mimo lepszych wyników w stosunku do mieszanek wykonanych z dodatkiem miazgi gumowej, masa oparta na regeneracie oponowym nie nadaje się do wdrożenia na linii półtechnicznej. Występujące w masie grudki spowodowałyby występowanie rys oraz niedoskonałości powierzchni wyrobów.

Ze względu na relatywnie dobre wyniki z zastosowaniem regeneratu oponowego, zasadne stało się wykonanie mieszanek z wykorzystaniem regeneratu butylowego. Regenerat butylowy powinien być kompatybilny z bazą elastomerową oraz dodatkami stosowanymi w mieszance. W takim przypadku istnieje możliwość zastąpienia części kauczuku IIR regeneratem butylowym. Lepsza kompatybilność faz powinna także polepszyć dyspersję regeneratu oraz zredukować ilość grudek w masie. Do wykonania serii badawczej wytypowano regenerat Ecorr RBR70. Wykonano 4 mieszanki testowe o różnej zawartości regeneratu butylowego (seria E, tab. 4), aby ustalić w jakim stopniu kauczuk IIR może być zastąpiony regeneratem w mieszance. Mieszanka E2 oparta w całości na regeneracie wykazywała niską kohezję oraz była stosunkowo krucha w porównaniu z analogiczną mieszanką (E1) wykonaną z kauczuku IIR. W kolejnej mieszance (E3) zastąpiono 50% kauczuku regeneratem, kohezja mieszanek uległa poprawie, jednak pozostała poniżej wymagań. W ostatniej z mieszanek testowych (E4) zamieniono 25% kauczuku IIR regeneratem. Mieszanka E4 cechowała się kohezją oraz przylepnością porównywalną z mieszanką wykonaną wyłącznie z kauczuku IIR.

Ze względu na uzyskane właściwości wykonano serię optymalizacyjną mieszanek. Seria optymalizacyjna (seria EOPT, tab. 5) zawierała regenerat butylowy oraz kredę strącaną w zmiennych ilościach. Zawartość regeneratu zawierała się w granicach 5-10% masy mieszanki. Wraz ze wzrostem zawartości regeneratu w mieszance poprawiały się jej parametry użytkowe – kohezja mieszanek wzrastała, adhezja wzrosła, po czym utrzymywała się na stabilnym poziomie. Dodatek wypełniacza funkcyjnego, jakim jest kreda strącana, nie wpłynął w znaczący sposób na adhezję i kohezję mieszanek, jednak hipotetycznie nadaje on mieszance właściwości tiksotropowe. Mając na uwadze występowanie grudek regeneratu w mieszankach z regeneratem, możliwości konfekcjonowania mieszanek o akceptowalnej jakości są bardzo ograniczone.

Praca wykonana w ramach projektu „Opracowanie innowacyjnych mas elastomerowych służących do produkcji taśm i profili uszczelniających” w ramach Działania 1.4 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2007-2013, nr Ref. POIG.01.04.00-24-026/11.

Literatura

1. ETRMA Statistics Edition 2014 [dostęp 03-11-2014], dostępny w Internecie: <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/20141013---statistics-booklet-2014-final.pdf>.
2. ETRMA End-of-Life Tyres 2011 [dostęp 03-11-2014], dostępny w Internecie: <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/brochure-elt-2011-final.pdf>.
3. Gronowicz J., Kubiak T., *Problemy Eksploatacji* 2007, 2, s. 5-17.
4. Dick J.S., *“Rubber Technology Compounding and Testing for Performance 2nd Edition”*, s. 288-289 Carl Hanser Verlag, Munich, 2009.
5. USA, US 2013/0137786, 2013.
6. USA, US 3891585, 1975.
7. USA, US 4069182, 1978.
8. USA, US 4021393, 1977.
9. Dick J.S., *“Rubber Technology Compounding and Testing for Performance 2nd Edition”*, s. 290-291 Carl Hanser Verlag, Munich, 2009.
10. Ecorr RBR [dostęp 03-11-2014], dostępny w Internecie: http://www.rubber-resources.com/upload/File/Brochures/05_Ecorr%20RBR.pdf.
11. Rajkiewicz M., Ślącza M., Czakał J., *Elastomery* 2012, 16, 4, s. 33-37.