

Jakub Czakaj\*, Maria Rajkiewicz\*\*

## Wykorzystanie regeneratu butylowego w przedmieszkach stosowanych do produkcji mas uszczelniających

*Wstępnie usieciowane mieszanki kauczuku butylowego (IIR) i regeneratu zmieszano z dodatkiem plastyfikatora i żywicy sieciującej. Stopień zwulkanizowania mieszanki regulowano zawartością żywicy sieciującej. Wykonane przedmieszki zostały użyte do produkcji mas uszczelniających charakteryzujących się dobrą stabilnością wymiarów oraz obniżoną spływnością. W niniejszej pracy zbadano wpływ zastąpienia IIR regeneratem butylowym na właściwości mas uszczelniających.*

**Słowa kluczowe:** uszczelniając butylowy, żywica sieciująca, regenerat, spływność, przedmieszka

## The use of rubber butyl reclaim in masterbatches for sealant production

*Semi-vulcanized masterbatches of butyl rubber (IIR) and butyl reclaim were mixed with plasticizer and crosslinking resin. The degree of vulcanization is regulated by the content of crosslinking resin. The masterbatches were used for production of thermoplastic sealants, which had good dimensional stability and low slump. Current work investigates the dependency of sealant properties on the content of IIR replaced with butyl reclaim in the masterbatches.*

**Key words:** butyl sealant, resin crosslinking, reclaim, slump, masterbatch

### I. Wprowadzenie

Kauczukowe masy uszczelniające charakteryzują się przede wszystkim dobrą rozciągliwością, a w przypadku mas butylowych również wysoką odpornością na starzenie. Z tego względu taśmy uszczelniające bazujące na kauczuku butylowym (IIR) są powszechnie stosowane w motoryzacji oraz budownictwie. Niestety, w przypadku zastosowań wymagających zachowania wymiarów uszczelki, jak na przykład w aplikacji uszczelniania okien, konieczna jest kontrola pełzania mieszanki. Pełzanie – to zjawisko zmiany wymiarów i trwałego odkształcenia pod wpływem działania stałego, długotrwałego obciążenia. W przypadku mas uszczelniających pełzanie może się objawiać wypływaniem szczeliwa pomiędzy uszczelnianych powierzchni lub spływaniem grawitacyjnym. Jedną z metod zapobiegania pełzaniu jest przynajmniej częściowe usieciowanie kauczuku [1]. Usieciowanie kauczuku ma również pozytywny wpływ na zwiększenie kohezji mieszanki, pozwalając zachować jej przylepność.

Na rynku dostępne są gotowe rozwiązania do bezpośredniego zastosowania, np. podsieciowany kauczuk butylowy Kalar dostarczany przez Royal Elastomers [2], kopolimer izobutylen-para-metylostyren Exxpro dostarczany przez firmę Exxon [3], sieciująca

pod wpływem wilgoci poli-alfa-olefina Vestoplast 206 dostarczana przez Evonik [4], jednak ceny wymienionych produktów znacznie przekraczają cenę kauczuku butylowego.

Wykorzystując komercyjnie dostępne surowce, polepszenie kohezji mieszanki i zapewnienie mniejszej spływności, można osiągnąć poprzez dodatek wielkocząsteczkowego poliizobutyleny (PIB) (Oppanol B150, Oppanol B200 firmy BASF). Metoda ta jednak jest trudna do zastosowania w przypadku użycia do wytwarzania mieszanki mieszalnika typu sigma, powszechnie stosowanego do mieszania lub zgniatania materiałów o dużej lepkości, m.in. w przemyśle materiałów uszczelniających, ze względu na relatywnie dużą różnicę w lepkości PIB i kauczuku butylowego. Korzystne w tym wypadku jest przygotowanie przedmieszki przy użyciu mieszarki zamkniętej.

Kolejną z możliwości jest wykonanie mieszanki średniocząsteczkowego PIB z kauczukiem butylowym i nadmiarem środka sieciującego. Ze względu na to, że PIB jest kauczukiem o łańcuchu całkowicie nasyconym, z wyjątkiem jego końców, i praktycznie nie wulkanizuje,

\* AIB spółka z ograniczoną odpowiedzialnością sp.k., Jakub.Czakaj@aibsc.com.pl

\*\* Instytut Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie.

Mgr inż. Jakub Czakaj w 2011 roku ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, kierunku inżynieria materiałowa. Od 2011 roku pracuje w AIB spółka z ograniczoną odpowiedzialnością sp.k. Specjalność – technologia polimerów.



kohezja mieszanki będzie dyktowana głównie zawartością kauczuku butylowego. Selektyną wulkanizację można wykorzystać również w przypadku mieszanek halogenowanych gatunków kauczuku butylowego (XIIR) z poliizobutylenem lub kauczukiem butylowym. Selektynność polega na zastosowaniu środka sieciującego reagującego z halogenobutylenem, a obojętnego dla innych składników mieszanki. Typowym rozwiązaniem w takim układzie jest wykorzystanie tlenku cynku (ZnO) [5, 6].

Wszystkie wymienione wyżej sposoby wytworzenia bazy elastomerowej do produkcji masy uszczelniającej, w szczególności polegające na częściowej lub pełnej wulkanizacji, wymagają zastosowania wulkanizacji dynamicznej, aby uniknąć powstawania niejednorodności w czasie wyrobu finalnej mieszanki. Możliwe jest wykonanie przedmieszek w mieszarce zamkniętej, a następnie konfekcjonowanie ich w pasy za pomocą walcarki, co nie jest jednak wygodne ze względu na dużą elastyczność podsieciovanej mieszanki. Korzystniejszą metodą konfekcjonowania jest peletyzacja lub mielenie. Otrzymany granulaty lub przemiał, po przesypaniu proszkiem zapobiegającym sklejanemu się, można przechowywać przez relatywnie długi czas bez ryzyka zbrylenia. Wykorzystanie przedmieszki w dalszym przetwórstwie w mieszalniku typu sigma jest jednak uwarunkowane zapewnieniem jej odpowiedniej lepkości. Zbyt wysoka lepkość powoduje utrudnienia na etapie uplastyczniania, zbyt niska lepkość może powodować problemy z przechowywaniem skonfekcjonowanej przedmieszki. Zasadne jest więc regulowanie lepkości mieszanki za pomocą plastyfikatora, na etapie przygotowania w mieszarce zamkniętej.

W niniejszej pracy zbadano przydatność regeneratu butylowego do zastosowania w przedmieszkach podsieciovanych. Podsieciovane przedmieszki uzyskano poprzez dodatek środka sieciującego w ściśle określonej ilości, która nie pozwoliła na pełną wulkanizację mieszanki. Metoda przygotowania przedmieszki była analogiczna do zastosowanej w [1].

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

W badaniach technologicznych mieszanek stosowano:

- kauczuk butylowy (IIR) Lanxess X\_Butyl RB 301 o lepkości Mooneya ML(1+8, 125°C) 51±5 MU oraz stopniu nienasycenia 1,85%, dostarczony przez Lanxess;
- regenerat butylowy Ecorr RBR70 o lepkości Mooneya ML(1+4, 100°C) 37±7 i zawartości kauczuku 53±3%, dostarczony przez Ecorr;
- poliizobutylen (PIB) o masie cząsteczkowej  $M_n = 1300$ , dostarczony przez Biesterfeld;
- bromowaną żywicę fenolowo-formaldehydową SP-1055, dostarczoną przez Torimex.

### 2.2. Metody analityczne

Właściwości reologiczne mieszanek (lepkość) oznaczono za pomocą aparatu Mooneya MV 2000E wg PN ISO 289-1:2007.

Pozostałe właściwości mieszanek oznaczono wg norm:

- wskaźnik szybkości płynięcia – ISO 1133:2002;
- gęstość – PN ISO 2781 + AC1:1996 met. A;
- siłę klejenia 180°, przyczepność początkową „loop-tack” – na podstawie norm FINAT 1 oraz FINAT 9;
- penetrację – za pomocą penetrometru igłowego;
- spływność wg normy zakładowej BS 25, określona jako grawitacyjne odkształcenie prostopadłościanu o wymiarach 20 mm × 20 mm × 12 mm przyklejonego do pionowej stalowej płytki. Wartość spływności mierzono po sezonowaniu próbki w 70°C przez 24 h.

### 2.3. Omówienie wyników

W Tabeli 1 przedstawiono skład użytych przedmieszek oraz wyniki badania ich właściwości, a w Tabeli 2 przedstawiono wyniki badania właściwości mieszanek.

Do badań nad wpływem sieciowania na zachowanie kształtu uszczelnienia wytypowana została receptura referencyjna o wysokiej spływności (E46-xx, niewymieniona w Tabeli 2), przygotowana w mieszalniku typu sigma. Przygotowano próbkę E46-29 o identycznym składzie jak E46-xx. W przypadku próbki E46-29, aby porównać przebieg procesu mieszania w mieszarce zamkniętej do mieszania w mieszalniku typu sigma, bazę elastomerową wraz z częścią plastyfikatora przygotowano wcześniej w postaci przedmieszki. Wszystkie kolejne próbki mas uszczelniających E46 mają identyczny skład, różnią się wyłącznie przedmieszką. Właściwości mieszanek E46-xx oraz E46-29 nie różniły się w istotny sposób. Wszystkie przedmieszki przygotowano w mieszalniku zamkniętym, kończąc mieszanie po osiągnięciu temperatury masy 200°C. Każda kolejna przedmieszka w serii SVR zawierała o 1 phr żywicy sieciującej więcej od poprzedniej. Aby wykonane przedmieszki łatwo się uplastyczniały, docelowa lepkość przedmieszki powinna być podobna do lepkości kauczuku (51 ± 5 MU). Lepkość kolejnych przedmieszek rosła wraz z dodatkiem żywicy. Skuteczność podsieciovania jest dobrze zobrazowana przez wzrost zawartości żelu w masie. Właściwości mas uszczelniających (Tab. 2 E46-30, 31, 41) różnią się w sposób istotny. Kohezja mieszanek znacznie wzrosła w stosunku do receptury referencyjnej. Pozornie niższy wynik pomiaru siły klejenia mieszanki E46-31 w stosunku do E46-30 spowodowany jest zmianą typu zniszczenia próbki. Odklejenie adhezyjne przy zachowaniu podobnej przyczepności początkowej wskazuje na wzrost kohezji materiału. Wzrost lepkości przedmieszek SVR-1 do 3 ma swoje odzwierciedlenie w postaci spadku wskaźnika szybkości płynięcia odpowiednich próbek mas uszczelniających. Zaskakująco, podsieciovanie nie miało istotnego wpływu na zwiększenie odporności na

splywanie w podwyższonej temperaturze. Prawdopodobnym powodem tego była relatywnie duża ilość plastifikatorów w stosunku do bazy elastomerowej.

Na podstawie poprzednich badań [7] jako potencjalny częściowy zamiennik kauczuku butylowego został wytypowany regenerat RBR70. Seria SVRR została wykonana na podstawie przedmieszki SVR-3. Sposób przygotowania każdej z próbek serii SVRR przebiegał analogicznie jak próbek serii SVR. W próbkach zastępowano coraz większą część kauczuku regeneratem. Lepkość SVRR-1 jest podobna do lepkości mieszanki SVR-3, jednak wraz ze wzrostem zawartości regeneratu maleje. Najprawdopodobniej jest to spowodowane niższą lepkością regeneratu w stosunku do lepkości kauczuku butylowego oraz mniejszą ilością polimeru zdolnego do wulkanizacji. Właściwości użytkowe mieszanek E46-69, 70, 71, 72 pogarszają się ze wzrostem zawartości regeneratu. Przyczepność początkowa pozostaje na podobnym poziomie w porównaniu z E46-41, jednak różnica w adhezji jest widoczna podczas pomiaru siły klejenia. Kohezja próbek opartych na regeneracie pozostaje na wysokim poziomie aż do zawartości regeneratu rzędu 45 phr. Penetracja mas rośnie wraz ze wzrostem zawartości regeneratu. Wartości penetracji rzędu

70-100 [1/10 mm] odpowiadają komercyjnie dostępnym uszczelniaczom butylowym. Próbką E46-72, zawierającą 60 phr regeneratu miała widoczne wady w postaci żeli i wtrąceń. Prawdopodobnie jest to spowodowane zbyt wysoką lepkością części fazy IIR usieciowanej żywicy. Powyższe defekty nie występowały w poprzednich mieszankach (E46-69 do 71). Spływność mieszanek opartych na przedmieszkach z regeneratem uległa poprawie w stosunku do mieszanek niezawierających regeneratu. Obniżenie spływności jest najprawdopodobniej spowodowane występowaniem napełniaczy aktywnych (sadza) w regeneracie. Właściwości przerobowe (wskaźnik szybkości płynięcia – MVI) polepszają się ze wzrostem zawartości regeneratu. Wartość MVI około 25 ml/10 min jest zbliżona do wskaźników płynięcia komercyjnych mas butylowych (typowe wartości 30-60 ml/10 min).

### 3. Wnioski

Wbrew założeniom, wraz ze wzrostem usieciowania kauczuku w przedmieszce (SVR-3) spływność mieszanki (SE46-41) nie uległa znacznej poprawie w stosunku do mieszanki referencyjnej (SE46-29). Zastosowanie

Tabela 1. Właściwości i receptury przedmieszek serii SVR oraz SVRR  
Table 1. Properties and formulations of SVR and SVRR masterbatches

Nazwa przedmieszki	SVR-0	SVR-1	SVR-2	SVR-3	SVRR-1	SVRR-2	SVRR-3	SVRR-4
<b>Skład</b>	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Lanxess 301	100	100	100	100	85	70	55	40
RBR70	-	-	-	-	15	30	45	60
PIB	25	25	25	25	25	25	25	25
SP-1055	-	1	2	3	3	3	3	3
<b>Właściwości</b>								
Lepkość maksymalna ML w 125°C	56,8	47,6	66,8	64,6	65,6	60,5	54,8	49,8
Lepkość, ML(1+8) 125°C	30,9	29,5	57,1	55,9	58,6	51,8	45,4	40,7
Zawartość żelu [%]	0	0	22,0	34,4	-	-	-	-

Tabela 2. Właściwości mieszanek serii E46 wykonanych z przedmieszek SVR oraz SVRR  
Table 2. Properties of E46 compounds series made with SVR and SVRR masterbatches

Nazwa przedmieszki	SVR-0	SVR-1	SVR-2	SVR-3	SVRR-1	SVRR-2	SVRR-3	SVRR-4
Nazwa mieszanki	E46-29	E46-30	E46-31	E46-41	E46-69	E46-70	E46-71	E46-72
Przyczepność początkowa (adhezja) [N/25 mm]	38	43	45	59	53	57	37	19
Siła klejenia (kohezja) [N/24 mm]	18	43	31	40	29	30	33	26
Typ oderwania (kohezyjny lub adhezyjny)	koh	koh	adh	adh	adh	adh	adh	koh
MVI (5 / 80) [ml/10 min]	18,9	11,9	2,29	2,03	3,3	8,3	8,7	6,6
MVI (2,16 / 140) [ml/10 min]	-	-	-	18,0	12,8	24,4	25,2	59,2
Penetracja (stożek 150 g / 23°C) [1/10 mm]	-	-	-	96	80	91	95	128
Spływność [mm]	100	-	-	86	21	23	14	40

regeneratu w przedmieszkach ma korzystny wpływ na obniżenie spływności mieszanek.

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. Patent USA, US 3674735, 1972.
2. KALAR® Cross-Linked Butyl Rubber [dostęp 10-06-2015], dostępny w internecie: [http://www.royalelastomers.com/brand.asp?division\\_id=4](http://www.royalelastomers.com/brand.asp?division_id=4)
3. Exxpro™ specjalty elastomers [dostęp 10-06-2015], dostępny w internecie: <https://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/exxpro-specialty-elastomers.aspx?ln=productsservices>
4. VESTOPLAST® [dostęp 10-06-2015], dostępny w internecie: <http://adhesive-resins.evonik.com/product/adhesive-resins/en/products/vestoplast/pages/default.aspx>
5. Skeist I., „Handbook of Adhesives”, wyd. trzecie, s. 189, Chapman&Hall, New York, 1990.
6. Thom D.J., „The Cure Chemistry of Brominated Butyl Rubber: A Model Compound Approach”, s. 11-12, Queen's University Kingston, Ontario, 1999.
7. Rajkiewicz M., Czakaj J., *Elastomery* 2014, **18**, 4, 40-44.



**Instytut Inżynierii  
Materiałów Polimerowych i Barwników  
ODDZIAŁ ELASTOMERÓW I TECHNOLOGII GUMY**

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30  
tel. (22) 723-60-25, fax: (22) 723-71-96  
[www.impib.pl](http://www.impib.pl)



AB 147

**Akredytowane przez PCA**

## LABORATORIUM BADAWCZE „Labgum”

**Certyfikat Akredytacji PCA Nr AB 147**

w zakresie badań fizykochemicznych i mechanicznych gumy i wyrobów gumowych

Laboratorium jest wyspecjalizowane w badaniach wyrobów gumowych, m.in. różnego rodzaju elementów, uszczelnień, granulatu gumowego oraz surowców i mieszanek przeznaczonych do ich produkcji.

Posiada nowoczesną aparaturę badawczą, ma wdrożony system jakości zgodny z wymaganiami PN-EN ISO/IEC 17025:2005 i akredytację od 1998 r.

### LABORATORIUM WYKONUJE BADANIA

według aktualnych norm krajowych, zagranicznych, UE i międzynarodowych ISO oraz procedur własnych

Kierownik Laboratorium i Kierownik Zespołu Badania Właściwości Chemicznych:

dr inż. Małgorzata Piaskiewicz, tel. wew. 161, [m.piaskiewicz@ipgum.pl](mailto:m.piaskiewicz@ipgum.pl), [m.piaskiewicz@impib.pl](mailto:m.piaskiewicz@impib.pl)

Z-ca Kierownika Laboratorium i Kierownik Zespołu Badania Właściwości Fizycznych:

mgr inż. Michał Lewandowski: tel. wew. 182, [m.lewandowski@ipgum.pl](mailto:m.lewandowski@ipgum.pl), [m.lewandowski@impib.pl](mailto:m.lewandowski@impib.pl)