

Aleksandra Hassa-Żałoba^{1*}, Marta Tomaszewska¹, Jan Mężyński¹, Dariusz M. Bieliński², Tomasz Gozdek², Mariusz Siciński²

Mieszanki kauczukowe i guma z udziałem dewulkanizowanego miazgu gumowego

Część 2. Modyfikacja miazgu gumowego i granulatu

Mieszanki kauczukowe z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), stosowane w technicznych wyrobach gumowych, zostały poddane modyfikacji polegającej na częściowym zastąpieniu sadzy dewulkanizowanym miazgiem gumowym z jednoczesną zmianą składu mieszanek, niezbędną w celu zachowania ich właściwości przetwórczych. Mikronizowany miazg gumowy wprowadzono do mieszanek kauczukowych po uprzedniej obróbce chemicznej, przez fluorowanie z fazy gazowej bądź aktywację plazmochemiczną w tzw. zimnej plazmie.

Zastosowanie miazgu gumowego o powierzchni zmodyfikowanej plazmochemicznie jako alternatywy dla miazgu niemodyfikowanego powoduje wzrost wytrzymałości wulkanizatów. Wzrasta ich współczynnik tarcia, odporność na zużycie ściernie i wielokrotne zginanie. Efekt modyfikacji zależy od rodzaju środowiska gazowego oraz mocy i czasu trwania wyładowania, przy czym konieczna jest optymalizacja dla różnych mieszanek kauczukowych. Mikronizowany miazg gumowy o powierzchni modyfikowanej plazmowo można z powodzeniem wprowadzić do mieszanki w większych ilościach, nawet do 50 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, bez negatywnego wpływu na parametry przetwórstwa i procesu wulkanizacji oraz znaczącego pogorszenia właściwości mechanicznych wulkanizatów.

Słowa kluczowe: miazg gumowy, modyfikacja miazgu gumowego, wulkanizaty z miazgiem gumowym, właściwości fizykochemiczne gumy

Rubber mixes and rubber with devulcanized rubber powder

Part 2. Modification of rubber powder and granulate

Rubber mixes made of styrene-butadiene rubber (SBR), applied for production of technical rubber goods, were modified by a partial replacement of carbon black with a commercial devulcanized rubber powder of micronized particles. The replacement was accompanied by a simultaneous changes to the composition of rubber mixes, indispensable for maintaining their processing parameters. Devulcanized rubber powder of micronized particles was introduced to rubber mixes after chemical treatment realized either by gas fluorination or plasmachemical activation using the so-called "cold" plasma.

Application of plasma-activated rubber powder instead of a virgin one makes mechanical strength of the vulcanizates increased. The coefficient of friction, abrasion resistance and the resistance to multiple bending of the materials also increases. The effect of modification depends on the kind of reactive gas being applied, power and time of plasma discharge and has to be optimized for various rubber systems. Plasma activation of the surface of a micronized rubber powder makes possible its incorporation to rubber mix in much higher extent, even up to 50 phr, without any significant deterioration of their processing and vulcanization as well as negative effect on mechanical properties of the rubber vulcanizates.

Key words: rubber powder, modification of rubber powder, vulcanizates containing rubber powder, physical and chemical properties of rubber

¹ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

² Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

*Autor do korespondencji: a.hassa@ipgum.pl

Mgr Aleksandra Hassa-Żałoba ukończyła w 2011 roku jednolite studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego – kierunek: Chemia, specjalność: Chemia Organiczna. W latach 2011–2014 pracowała w zakładach Boryszew ERG SA, obecnie Boryszew SA w dziale Badawczo-Rozwojowym jako Technolog. Od 2014 roku pracuje w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie.



I. Wprowadzenie

Wśród produktów recyklingu gumy wymienia się ścier i miazg oponowy, które stanowią cenny surowiec, wykorzystywany przez przemysł gumowy produkujący wyroby dla motoryzacji, drogownictwa i budownictwa [1]. Powtórne wykorzystanie zużytych opon niesie ze sobą niewątpliwie korzyści ekologiczne. Jednak zmniejszanie ilości odpadów gumowych jest w wielu przypadkach ograniczone czynnikiem ekonomicznym, wynikającym ze znacznych kosztów związanych z pozyskaniem rozdrobnionej gumy i z ewentualną modyfikacją jej powierzchni w procesie dewulkanizacji [2]. W celu polepszenia kompatybilności między miazgą gumową pochodzącą z opon i kauczukami mieszanek miazg poddaje się dewulkanizacji albo stosuje modyfikację powierzchni jego cząstek [3].

1.1. Cel i zakres pracy

Pierwsza część pracy była poświęcona możliwości sporządzenia mieszanek kauczukowych i uzyskania technicznych wyrobów gumowych spełniających wymagania wytrzymałościowe, odpornych na starzenie, poślizg, itp., z wykorzystaniem dewulkanizowanego miazgi gumowego [4]. W części drugiej podjęto próby aktywacji chemicznej powierzchni miazgi oraz zbadano jej wpływ na morfologię i właściwości wulkanizatów napełnionych modyfikowanym mikronizowanym miazgą gumową.

1.2. Obecny stan techniki w zakresie wykorzystania miazgi gumowego

Postęp w dziedzinie technologii gumy, a także czynniki ekonomiczne wymuszają ciągłe poszukiwania tańszego, a jednocześnie efektywnego i/lub funkcjonalnego napełniacza kauczuku. Granulat, ścier i miazg gumowy z recyklingu opon samochodowych są znane i powszechnie stosowane jako składnik mieszanek gumowych do pokryć dachowych, nawierzchni drogowych i sportowych lub bieżników opon pojazdów wolnobieżnych, o czym była mowa w pierwszej części pracy [4].

Pomimo ciągle rosnącego zainteresowania miazgą i ścierem gumowym [5], wynikającego niewątpliwie z możliwości stosowania standardowej technologii wprowadzania ich do mieszanek gumowych z użyciem walcerek lub mieszanek zamkniętych, wciąż nierozwiązany pozostaje problem kompatybilizacji cząstek rozdrobnionej gumy z osnową kauczukową. Aby zwiększyć oddziaływanie międzyfazowe między nimi, używa się miazgi o większym stopniu rozdrobnienia i/lub poddaje modyfikacji powierzchnię cząstek ścieru lub miazgi.

Rozwój metod obróbki powierzchni oraz chemii związków wiążących otwiera nowe możliwości stosowa-

nia miazgi gumowego, pochodzącego np. z bieżnikowania opon, w kompozytach polimerowych. Oprócz rozmiaru i czynników geometrycznych, takich jak kształt czy stopień rozwinięcia powierzchni, również jej chemiczna aktywność może znacząco wpłynąć na wzrost oddziaływań na granicy faz polimer – napełniacz organiczny. Lepsza adhezja umożliwi użycie większych ilości miazgi gumowego, pochodzącego głównie z recyklingu opon, w mieszankach na techniczne wyroby gumowe. Modyfikacja powierzchni może być zatem złotym środkiem między stosowaniem miazgi niemodyfikowanej a dewulkanizacją gumy. Dewulkanizowany ścier gumowy może być wprowadzany bezpośrednio do mieszanki gumowej, łatwo ulegając homogenizacji i nie powodując trudności w procesie przetwórstwa.

Wpływ dodatku oponowego miazgi gumowego na właściwości elastomerów termoplastycznych przedstawili w swojej pracy Shu Ling Zhang i współpracownicy [6]. Autorzy zastosowali do modyfikacji miazgi bitum znany ze swoich właściwości dewulkanizujących i plastyfikujących – równocześnie z maleinizowanym kauczukiem termoplastycznym (SEBS-g-MA), który poprawił oddziaływanie między cząstkami zmodyfikowanego miazgi gumowego a ośrodkiem polimerowym.

Oldfield wraz ze współpracownikami badał wpływ chlorowania miazgi gumowego za pomocą kwasu trichlorocyjanurowego na zachowanie się cząstek recyklatu w mieszankach gumowych i właściwości użytkowe sporządzonych z nich wulkanizatów [7].

Bauman opisał w swojej pracy efekty modyfikacji powierzchni drobnego granulatu gumowego za pomocą reaktywnych chemicznie gazów [8]. W nawiązaniu do uzyskanych przez niego wyników Lawson i współpracownicy zbadali dokładnie proces chlorowania powierzchni cząstek miazgi gumowego metodą spektroskopii fotoelektronowej [9]. Według autorów wzrost energii powierzchni cząstek miazgi odpowiada za większą spójność napełnionych nim układów heteropolarnych.

Różnice między polarnością kauczuku i drobnego granulatu gumowego oraz ich wpływ na kompatybilność składników mieszanek były badane przez Kima i Burforda [10]. Stwierdzili oni, że chlorowanie cząstek granulatu gumowego jest korzystne, jeśli będzie on stosowany w mieszankach polarnych, np. na podstawie NBR (analogia do mieszanin PVC/NBR), natomiast użycie go w mieszankach z kauczuku naturalnego – niepolarnego – doprowadzi do wzrostu kruchości uzyskanych wulkanizatów. W celu poprawy stopnia dyspersji modyfikowanego miazgi gumowego w kauczuku NBR autorzy zastosowali z powodzeniem dodatek komercyjnego kompatybilizatora o handlowej nazwie Struktol, dzięki czemu udało się wprowadzić do kauczuku 30 cz. mas. miazgi i 30 cz. mas. krzemionki na 100 cz. mas. NBR, bez wyraźnego negatywnego wpływu na właściwości przetwórcze mieszanek i właściwości wytrzymałościowe sporządzonych z nich wulkanizatów.

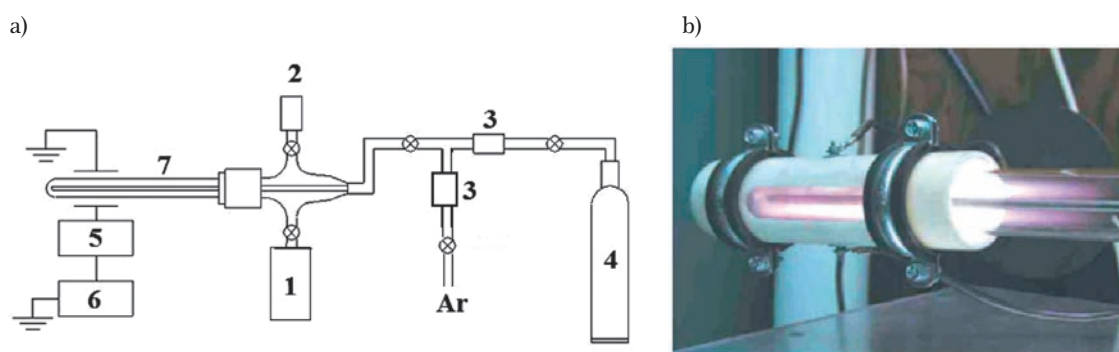
2. Materiały

2.1. Miął i granulát gumowy oraz sposoby ich modyfikacji

Obiektem modyfikacji były: dewulkanizowany miął gumowy o handlowej nazwie NGR oraz granulát gumowy, pozyskane nieodpłatnie odpowiednio od firmy Rubber Products z Rygi (Łotwa) i Geyer&Hosaja (Polska). Trzy próbki

miata gumowego, oznaczone jako NGR 40, NGR 70 i NGR II, oraz próbka granulatu gumowego zostały poddane:

- modyfikacji chemicznej przez fluorowanie z fazy gazowej (10-proc. koncentracja fluoru w gazie procesowym), bądź
- aktywacji plazmochemicznej w obrotowym reaktorze wytwarzającym plazmę RF (13,56 MHz) – Rys. 1 [11]; parametry pracy reaktora: gaz reakcyjny: argon, metan lub tlen; czas obróbki – 5 ÷ 30 min; przepływ gazu – 50 cm³/min; moc wyładowania plazmowego – 40 lub 100 W.



Rys. 1. Obrotowy reaktor plazmowy wykorzystany w badaniach [11]:

a) schemat: 1 – pompa próżniowa, 2 – zawór ciśnieniowy z kontrolą próżni, 3 – przepływomierz dla gazów nośnych (argon), 4 – zbiornik gazu reakcyjnego (metan, tlen), 5 – kontroler, 6 – generator RF (13,56 MHz), 7 – komora reaktora; b) widok

Fig. 1. Rotating plasma reactor used in the study [11]:

a) scheme: 1 – vacuum pump, 2 – pressure valve controlling vacuum, 3 – carrier gas flowmeter (Argon), 4 – reaction gas tank (Methane, Oxygen), 5 – controller, 6 – RF generator (13.56 MHz), 7 – reactor chamber; b) picture

2.2. Mieszanki kauczukowe: skład, sporządzanie i wulkanizacja

Jako obiekt badań wybrano techniczne mieszanki z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), stosowane w technicznych wyrobach gumowych. Skład mieszanki

zawierających modyfikowany miął gumowy (fluorowanie w fazie gazowej lub obróbka plazmochemiczna), w części zastępujący sadzę, przedstawiono w Tabeli 1. W celach porównawczych sporządzono również mieszanki bez miata oraz takie, w których zamiast sadzy zastosowano mniej aktywny (większe rozmiary i mniej rozwinięta powierzchnia cząstek) granulát gumowy.

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych zawierających miął lub granulát gumowy

Table 1. The composition of rubber mixes containing rubber powder or granulate

Mieszanka Składniki	REG 1	REG 1E	REG 1F/ AR40	REG 1F/ AR100	REG 1F/ ME40	REG 1F/ ME100	REG 1B	REG 1C	REG 1H/ ME40	REG 1H/ ME100	REG 1C/ 50
Ker 1500 (SBR)	100	90	90	90	90	90	90	90	90	90	50
Stearyna techniczna	2										
ZnO	3										
Sadza techniczna	60	50	50	50	50	50	50	–	50	50	30
Miiał gumowy	–	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Tabela 1 – cd.

Miał gumowy/ plazma Ar/40W	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Miał gumowy/ plazma Ar/100W			-	10	-	-	-	-	-	-	-
Miał gumowy/ plazma CH ₄ /40W	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Miał gumowy/ plazma CH ₄ /100W	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
Granulat gumowy	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
Granulat gumowy/ fluorowany	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	50
Granulat gumowy/ plazma CH ₄ /40W	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
Granulat gumowy/ plazma CH ₄ /100W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
PG 12	10										
PPD	0,7										
Przeciwutleniacz	1										
Zespół sieciujący (siarkowy)	3,2										

Mieszanki kauczukowe zawierające modyfikowany miąż lub granulat gumowy sporządzono za pomocą miksera laboratoryjnego Banbury (UK) o pojemności 1,2 l, pracującego z prędkością obrotową rotorów 50 obr./min, w temperaturze 80–90°C. Czas mieszania wynosił każdorazowo ok. 5 min. Zespół sieciujący wprowadzono do przedmieszki kauczukowej na walcach.

Skuteczność aktywacji plazmowej mikronizowanego miążu gumowego (NGR 70, Rubber Products Ltd, Łotwa), pod kątem możliwości wprowadzenia go w dużych ilościach do mieszanki kauczukowej, sprawdzono w odniesieniu do standardowych mieszank z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Przed dodaniem do kauczuku miąż poddano obróbce w plazmie Ar o mocy 100 W, umieszczając go w komorze reaktora obrotowego (Rys. 1) na okres 10 minut (mieszanka SBR-1) lub 30 minut (mieszanka SBR-2). Skład badanych mieszank kauczukowych przedstawiono w Tabeli 2.

Mieszanki kauczukowe zawierające aktywowany plazmą Ar miąż gumowy sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej David Bridge (UK), pracującej z frykcją 1,1, w temperaturze pokojowej +20 °C. Czas mieszania wynosił ok. 15 min.

Tabela 2. Skład mieszank kauczukowych zawierających aktywowany plazmą miąż gumowy
Table 2. The composition of rubber mixes containing plasma activated rubber powder

Składniki	Zawartość [cz. mas.]
SBR, Ker 1500	100
Miał gumowy, NGR 70*	50
ZnO	5
Stearyna techniczna	1,5
Sadza techniczna	50
Olej, AN-68	12
Antyozonat, IPPD	1,5
Zespół sieciujący (siarkowy)	2,4

* nieaktywowany (SBR) lub aktywowany plazmą Ar o mocy wyładowania 100 W, w czasie 10 min (mieszanka SBR-1) lub 30 min (mieszanka SBR-2)

*unactivated (SBR) or activated plasma Ar, 100 W for 10 min (SBR-1 mix) or 30 min (SBR-2 mix)

3. Metodyka badań

3.1. Badanie stopnia modyfikacji miątu gumowego

W celu oceny efektywności modyfikacji wykonano pomiary energii powierzchniowej miątu przed obróbką plazmochemiczną i po niej, wykorzystując do tego celu tensometr KRÜSS K100 MKII (Niemcy). W pomiarach zastosowano wodę dejonizowaną jako ciecz polarną oraz *n*-heksan jako ciecz niepolarną. Oznaczenie kinetyki sorpcji obydwu cieczy przez badany materiał pozwoliło wyznaczyć kąty zwilżania miątu przez ciecze o różnej polarności. Energię powierzchniową miątu obliczono na podstawie wielkości kątów zwilżania, wykorzystując zależności zaproponowane wcześniej przez Owensa, Wendta, Rabela and Kaebler'a [12–14].

3.2. Charakterystyka mieszanek kauczukowych

Charakterystyka wulkametryczna

- Kinetykę i parametry procesu wulkanizacji mieszanek kauczukowych:
- minimalny moment wulkametryczny (M_L),
- maksymalny moment wulkametryczny (M_{max}),
- przyrost momentu wulkametrycznego (ΔM),
- czas podwulkanizacji (τ_{02}),
- optymalny czas wulkanizacji (τ_{90}),

wyznaczano za pomocą wulkametri Monsanto (USA), w temperaturze 160 °C, według ISO 3417. Próbkę gumy do badań wykonano przez wulkanizację sporządzonych uprzednio mieszanek kauczukowych (Tab. 1 i 2) w formach stalowych, umieszczonych pomiędzy płytami prasy hydraulicznej podgrzany do temperatury 160 °C, w optymalnym czasie (τ_{90}) oznaczonym wulkametrycznie.

3.3. Morfologia i właściwości kompozytów

Stopień dyspersji cząstek napełniacza w kauczuku

Wpływ aktywacji plazmowej na stopień dyspersji cząstek miątu gumowego w kauczuku SBR badano za pomocą aparatu MonTech DisperTester 3000 (USA), według procedury opisanej w normie ISO 11345. Próbkę gumy porównywano pod względem wielkości aglomeratów i równomierności dyspersji cząstek miątu w kauczuku.

Właściwości mechaniczne

Wulkanizaty zawierające miąło gumowe zostały poddane standardowym testom, obejmującym oznaczanie:

- właściwości mechanicznych podczas rozciągania: wytrzymałości mechanicznej (TS), naprężenia przy rozciąganiu 100, 200 i 300% (SE_{100} , 200 i 300%) oraz wydłużenia przy zerwaniu (E_B), według ISO 37;
- odporności na rozdzieranie (T_S), według ISO 34-1;
- twardości (H , °Sh A), według ISO 48, za pomocą elektronicznego twardościomierza Zwick Micro-Compact 3103 (Niemcy);
- odporności na ścieranie, według ISO 4649 (aparatura Shoppera); gęstość materiału, niezbędną do obliczenia objętościowego ubytku masy, oznaczano według ISO 2781; indeks odporności gumy na ścieranie (ARI, %), obliczano według wzoru:

$$ARI = (V_s \times 100) / V_t [\%]$$
 gdzie: V_s – ubytek objętości gumy standardowej w teście ścierania (0,23 cm³), V_t – ubytek objętości badanej gumy;
- właściwości mechanicznych w warunkach dynamicznych, określanych na podstawie wyników testów wielokrotnego zginania, realizowanych na aparacie de Mattia (ISO 133).

Właściwości trybologiczne

Charakterystykę trybologiczną wulkanizatów uzyskano za pomocą trybometru T-05, o skojarzeniu pary ciernej klocek-pierścień (ITeE-PIB, Polska). Badania prowadzono w warunkach normalnych. Klocek wykonany ze stali nierdzewnej, obciążony siłą normalną $P = 5$ lub 10 N, był dociskany do gumowej rolki (materiał badany), obracającej się z prędkością $n = 60$ obr./min. Dane eksperymentalne poddano akwizycji za pomocą systemu elektronicznego Hottinger MesstechnikSPIDER 8 (Niemcy). Mierzona siła tarcia ulegała stabilizacji po upływie ok. 5 min trwania pomiaru. Jako siłę tarcia materiału przyjmowano wartość jej mediany z 5 testów.

4. Wyniki badań i dyskusja

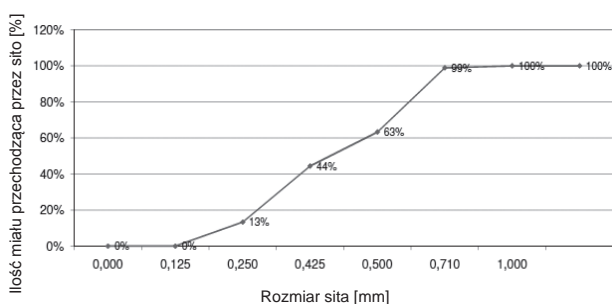
4.1. Analiza składu i wielkości cząstek miątu i granulatu gumowego

Skład miąłów serii NGR i granulatu gumowego są do siebie zbliżone i nie różnią się zasadniczo od składu produktów komercyjnych, dostępnych na rynku [15].

Wyniki analizy sitowej próbek miątu i granulatu gumowego, które były przedmiotem późniejszej modyfikacji (fluorowanie, modyfikacja plazmochemiczna), zestawiono odpowiednio w Tabelach 3 i 4 oraz zilustrowano graficznie na Rys. 2 i 3.

Tabela 3. Analiza sitowa miazgi gumowego
Table 3. Sieve analysis of rubber powder

Rozmiar apertury sita [mm]	Udział wagowy	Ilość miazgi pozostająca na sicie [%]	Ilość miazgi przechodząca przez sito [%]
0,000	0	0,00	0
0,125	12	13,33	0
0,250	28	31,11	13
0,425	17	18,89	44
0,500	32	35,56	63
0,710	1	1,11	99
1,000	0	0,00	100
	90	100,00	100

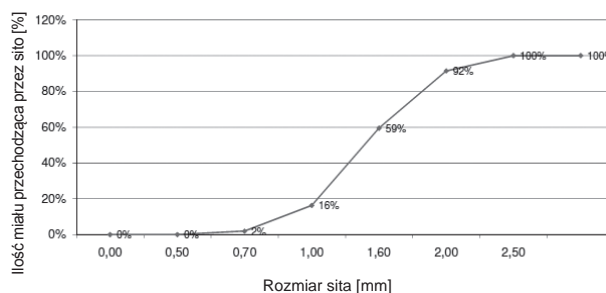


Rys. 2. Graficzna ilustracja analizy sitowej badanego miazgi gumowego

Fig. 2. Graphic illustration of a sieve analysis of rubber powder tested

Tabela 4. Analiza sitowa granulatu gumowego
Table 4. Sieve analysis of rubber granulate

Rozmiar apertury sita [mm]	Udział wagowy	Ilość miazgi pozostająca na sicie [%]	Ilość miazgi przechodząca przez sito [%]
0,00	0	0,00	0
0,50	3	1,96	0
0,70	22	14,38	2
1,00	66	43,14	16
1,60	49	32,03	59
2,00	13	8,50	92
2,50	0	0,00	100
	153	100,00	100



Rys. 3. Graficzna ilustracja analizy sitowej badanego granulatu gumowego

Fig. 3. Graphic illustration of a sieve analysis of rubber granulate tested

4.2. Modyfikacja miazgi gumowego

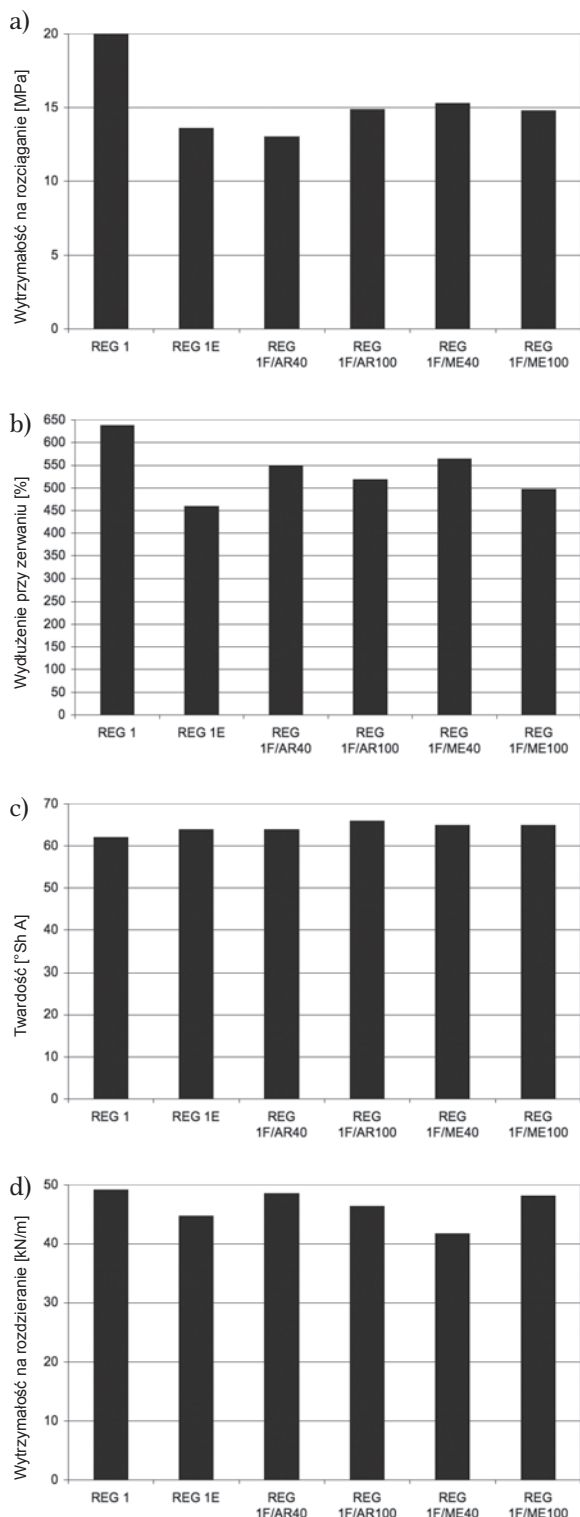
Wyniki naszych wcześniejszych badań nad modyfikacją plazmochemiczną sadzy popirolitycznej [16] oraz liczne doniesienie literaturowe na temat plazmowej obróbki sadzy [17, 18] zainspirowały nas do podjęcia prac nad zastosowaniem plazmy do aktywacji powierzchni miazgi i granulatu gumowego. Modyfikacja ich powierzchni może bowiem poprawić oddziaływanie na granicy faz, prowadząc do uzyskania akceptowalnych właściwości mechanicznych i trybologicznych wulkanizatów napełnionych ww. produktami recyklingu gumy, nawet w dużych ilościach. Uzyskane wyniki badań kompozytów zawierających miazgę gumową porównywano z wynikami wulkanizatów napełnionych sadzą.

Zarówno czas wulkanizacji, jak i czas podwulkanizacji mieszanek kauczukowych nie ulegają istotnej zmianie w wyniku częściowego zastąpienia sadzy miazgą lub granulatem gumowym. Jednak ich dodatek wpływa na obniżenie wartości momentu wulkanometrycznego i lepkości mieszanek.

Również fluorowanie lub obróbka miazgi lub granulatu gumowego tzw. zimną plazmą nie mają wpływu na parametry wulkanizacji mieszanek kauczukowych z ich udziałem. Modyfikacja miazgi i granulatu prowadzi do znacznego utlenienia powierzchni cząstek, co przejawia się wzrostem ich polarności i wpływa pozytywnie na dyspersję w kauczuku, przeciwdziałając aglomeracji.

Seria wulkanizatów z modyfikowanym miazgą gumową

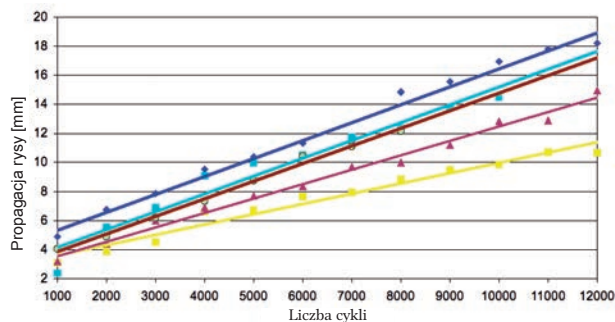
Wpływ częściowego zastąpienia sadzy miazgą gumową na właściwości mechaniczne w warunkach statycznych i dynamicznych oraz na charakterystykę trybologiczną wulkanizatów przedstawiono na Rys. 4–6. Dane eksperymentalne ilustrują wpływ różnego rodzaju modyfikacji na te właściwości w porównaniu z wulkanizatami niezawierającymi miazgi. Oznaczenia wulkanizatów są zgodne z Tabelą 1.



Rys. 4. Wpływ częściowej wymiany sadzy na miat gumowy poddany modyfikacji na właściwości wulkanizatów: a) wytrzymałość na rozciąganie (T_S), b) wydłużenie przy zerwaniu (E_B), c) twardość (H), d) wytrzymałość na rozdzielanie (T_S)

Fig. 4. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber powder on properties of rubber vulcanizates: a) tensile strength (T_S), b) elongation at break (E_B), c) hardness (H), d) tear strength (T_S)

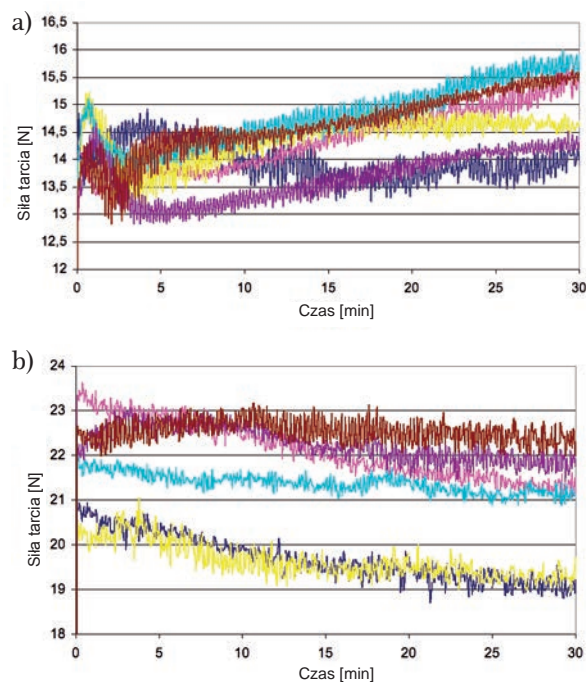
Wpływ częściowego zastąpienia sadzy miat gumowym poddanym modyfikacji na propagację rysy podczas dynamicznego zginania próbek wulkanizatów na aparacie de Mattia przedstawiono na Rys. 5, natomiast na przebieg siły tarcia na Rys. 6.



REG-1 REG-1F/AR40 REG-1F/AR100 REG-1F/ME40 REG-1F/ME100

Rys. 5. Wpływ częściowej wymiany sadzy na miat gumowy poddany modyfikacji na propagację rysy podczas wielokrotnego zginania próbek wulkanizatów na aparacie de Mattia

Fig. 5. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber powder on crack propagation in a multiple bending de Mattia test



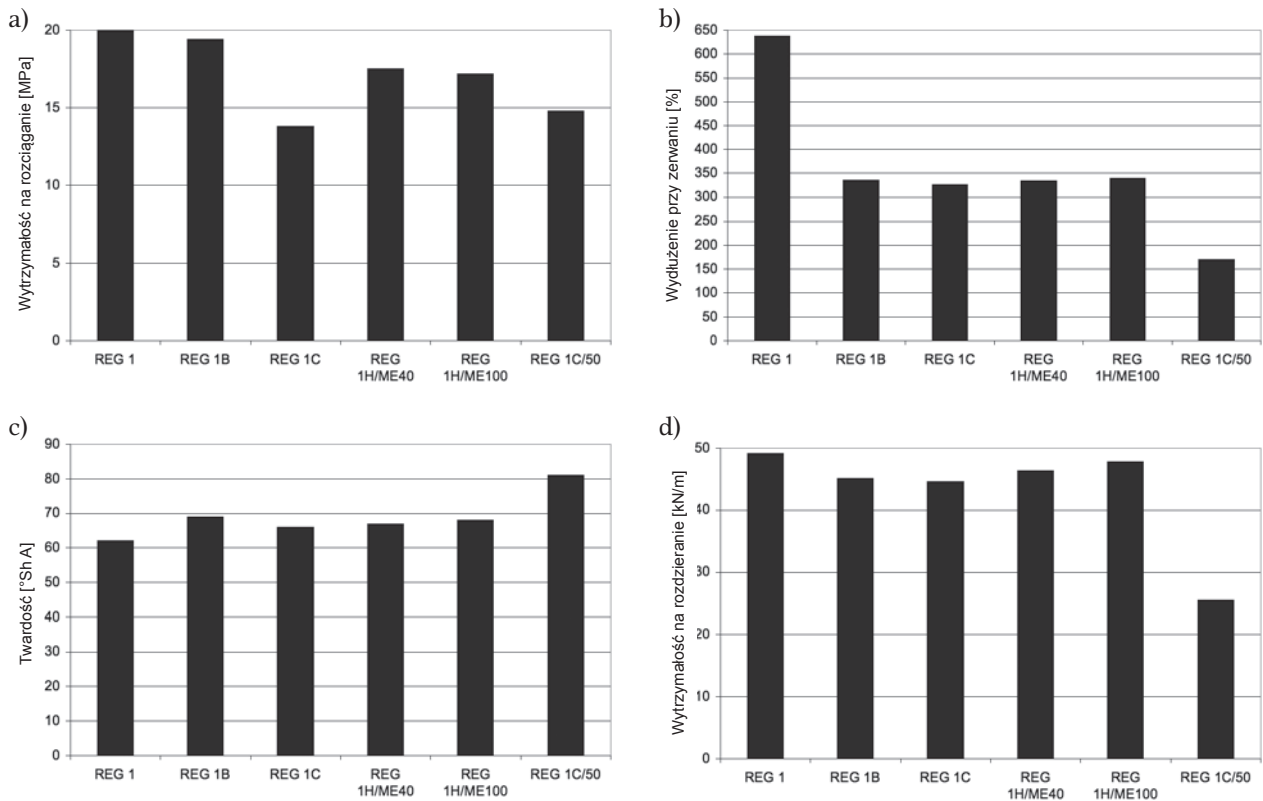
Rys. 6. Wpływ częściowej wymiany sadzy na miat gumowy poddany modyfikacji na charakterystykę tarcia wulkanizatów. Parametry eksperymentalne: a) $n = 60$ obr./min, $N = 5$ N, b) $n = 60$ obr./min, $N = 10$ N

Fig. 6. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber powder on friction characteristic of rubber vulcanizates. Experimental parameters: a) $n = 60$ r/min, $N = 5$ N, b) $n = 60$ r/min, $N = 10$ N

Seria wulkanizatów z modyfikowanym granulatem gumowym

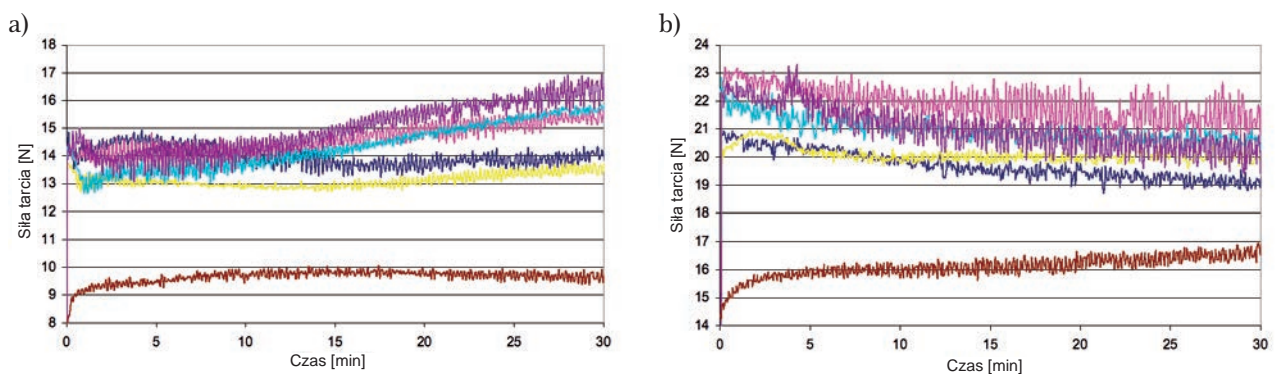
Wpływ częściowego zastąpienia kauczuku SBR modyfikowanym granulatem gumowym na właściwości mechaniczne oraz charakterystykę trybologiczną wul-

kanizatów przedstawiono na Rys. 7–9. Dane eksperymentalne ilustrują wpływ różnego rodzaju modyfikacji na wymienione właściwości w stosunku do wulkanizatów niezawierających granulatu. Oznaczenia wulkanizatów są zgodne z Tabelą 1.



Rys. 7. Wpływ częściowej wymiany sadzy na granulat gumowy poddany modyfikacji na właściwości wulkanizatów: a) wytrzymałość na rozciąganie (T_S), b) wydłużenie przy zerwaniu (E_B), c) twardość (H), d) wytrzymałość na rozdzielanie (T_g)

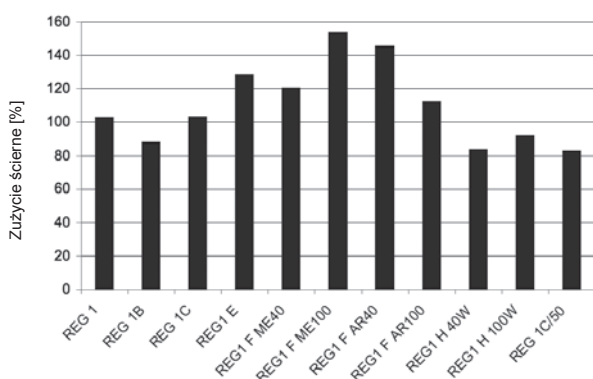
Fig. 7. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber granulate on properties of rubber vulcanizates: a) tensile strength (T_S), b) elongation at break (E_B), c) hardness (H), d) tear strength (T_g)



Rys. 8. Wpływ częściowej wymiany sadzy na granulat gumowy poddany modyfikacji na charakterystykę tarcia wulkanizatów. Parametry eksperymentalne: a) $n = 60$ obr./min, $N = 5$ N, b) $n = 60$ obr./min, $N = 10$ N

Fig. 8. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber granulate on friction characteristic of rubber vulcanizates. Experimental parameters: a) $n = 60$ r/min, $N = 5$ N, b) $n = 60$ r/min, $N = 10$ N

Wpływ częściowej wymiany sadzy – na miął lub granulát gumowy poddany modyfikacji – na zużycie ściernie wulkanizatów przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9. Wpływ częściowej wymiany sadzy na miął lub granulát gumowy poddany modyfikacji na zużycie ściernie wulkanizatów (ARI), %

Fig. 9. Influence of partial replacement of CB with a modified rubber powder or rubber granulate for abrasion resistance (ARI), %

Mieszanki kauczukowe i wulkanizaty z dużą zawartością miątu gumowego

Aby uzyskać akceptowalne właściwości mechaniczne wulkanizatów o dużej zawartości miątu gumowego, konieczne jest użycie miątu o jak najmniejszych cząstkach, dodatkowo poddanego modyfikacji w celu poprawy oddziaływań na granicy faz miął – kauczuk mieszanki. Próbkę miątu NGR 70 poddano aktywacji plazmowej. Wpływ obróbki plazmowej na energię powierzchniową miątu i jej składowe przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Wpływ aktywacji w plazmie argonowej (100 W) na energię powierzchniową miątu gumowego
Table 5. Influence of Argon plasma activation (100 W) on the surface energy of rubber powder

Modyfikacja	Energia powierzchniowa [mJ/cm ²]	Całkowita, γ	Składowa dyspersyjna, γ^D	Składowa polarna, γ^P
NGR niemodyfikowany (SBR)		20,4	12,7	7,7
NGR, aktywacja 10 min (SBR-1)		20,4	12,8	7,6
NGR, aktywacja 30 min (SBR-2)		20,2	11,6	8,6

Zmiany wartości energii powierzchniowej miątu gumowego, szczególnie jej składowej polarnej, są niewiel-

kie, dlatego też pomimo pewnego pozytywnego efektu, ogólnie nie udało się zapewnić poprzez modyfikację plazmową znaczącej poprawy stopnia dyspersji cząstek miątu i sadzy w kauczuku – Tabela 6.

Tabela 6. Wpływ aktywacji w plazmie argonowej (100 W) na morfologię wulkanizatów – rozkład wielkości cząstek napełniaczy

Table 6. Influence of Argon plasma activation (100 W) on morphology of rubber vulcanizates – particle size distribution of fillers

Wielkość cząstek, μm	Udział aglomeratów o danym rozmiarze, %		
	SBR-1	SBR-2	SBR
1<	8,5	8,6	9,0
2<	9,1	7,6	8,9
3<	9,1	9,5	8,7
4<	9,5	9,5	9,5
5<	7,2	6,5	6,8
6<	6,5	6,0	5,9
7<	4,7	4,4	4,6
8<	3,6	3,1	2,8
9<	2,7	2,2	2,1
10<	9,6	9,9	10,5
20<	2,2	2,9	3,7
30<	1,2	1,0	1,1
40<	0,3	0,3	0,7
50<	0,2	0,2	0,4
60<	0,1	0,2	0,1
70<	0,1<	0,1	0,1
80<	0,1	0,1<	0,1<
90<	0,1<	0,1<	0,1<
100<	0,1<	0,1<	0,1<
suma 10<	13,8	14,7	16,6

Lepsza dyspersja, wynikająca ze zwiększenia udziału cząstek o mniejszych rozmiarach, wraz z poprawą wartości oddziaływań na granicy faz kauczuk – napełniacz, są odpowiedzialne za wzrost momentów wulkanometrycznych mieszanek i prowadzą do niewielkiego obniżenia wytrzymałości mechanicznej, wzrostu wytrzymałości na rozdieranie i twardości wulkanizatów zawierających pokąźną ilość miątu gumowego (50 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku) – Tabela 7.

Tabela 7. Wpływ aktywacji w plazmie argonowej (100 W) na parametry wulkanizacji mieszanek gumowych (a) i właściwości mechaniczne wulkanizatów (b)
Table 7. Influence of Argon plasma activation (100 W) on vulcanization parameters of rubber mixes (a) and mechanical properties of their vulcanizates (b)

a)			
Mieszanka	SBR	SBR-1	SBR-2
Parametry			
Czas podwulkanizacji, τ_{02}	2:28	1:45	1:34
Optymalny czas wulkanizacji, τ_{90}	6:37	5:12	4:14
M_L [dNm]	8,6	12,1	16,4
M_H [dNm]	33,3	39,5	39,7
ΔM [dNm]	24,7	27,4	23,3

b)			
Próbka	SBR	SBR-1	SBR-2
Właściwości			
Twardość [°Sh A]	57	64	62
TS [MPa]	11,7	9,9	9,0
E_B [%]	420	320	257
T_S [kN/m]	40,6	47,6	39,8
Odkształcenie trwałe [%] (23°C / 7 dni / 25%)	18,1	18,1	15,1

5. Wnioski

Poprawę właściwości użytkowych wulkanizatów zawierających miazg gumowy można uzyskać na drodze jego modyfikacji. Godną rekomendacją jest modyfikacja za pomocą plazmy niskotemperaturowej. Zastosowanie miazgu gumowego o powierzchni aktywowanej plazmochemicznie, jako alternatywy dla miazgu niemodyfikowanego, powoduje polepszenie wytrzymałości wulkanizatów (większe wartości TS i T_S), zwiększenie ich wydłużenia przy zerwaniu oraz w niewielkim stopniu również twardości. Wzrasta ich współczynnik tarcia, odporność na zużycie ściernie i wielokrotne zginanie. Efekt modyfikacji zależy od rodzaju środowiska gazowego, mocy oraz czasu trwania wyładowania i powinien być każdorazowo optymalizowany dla różnych mieszanek gumowych.

Stosując aktywację powierzchni mikronizowanego miazgu gumowego plazmą, można z powodzeniem wprowadzić go do mieszanki w większych ilościach, nawet do 50 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, bez negatywnego wpływu na parametry przetwórstwa i procesu wulkanizacji oraz znaczącego pogorszenia właściwości mechanicznych wulkanizatów.

Nawet niewielka ilość granulatu wprowadzona do mieszanki gumowej zamiast kauczuku powoduje znaczne obniżenie (dochodzące nawet do 50%) wytrzymałości wulkanizatów na rozdieranie i ich wydłużenia przy zerwaniu, przy jednoczesnym wzroście twardości i umiarkowanym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie. Efekt modyfikacji powierzchni cząstek granulatu gumowego za pomocą plazmy niskotemperaturowej lub fluorowania z fazy gazowej, w przeciwieństwie do miazgu gumowego, jest niewielki. Dodatek do mieszanki gumowej granulatu, bez względu na jego modyfikację, powoduje jednak zmniejszenie oporów tarcia i zużycia ściernego jej wulkanizatów w porównaniu do wulkanizatów niezawierających granulatu.

Literatura

- Parasiewicz W., Pysklo L., Magryta J., *Recycling of Waste Car Tires*, IPGum STOMIL, Piastów, Poland, 2005.
- Jang J., Yoo T., Oh J., Iwasaki I., *Resources Conservation & Recycling* 1998, **22**, 1.
- Bieliński D.M., Mężyński J., Tomaszewska M., Hassa-Żałoba A., *Rubber powder and its application to elastomers*, Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Toruń, Poland, 2015.
- Tomaszewska M., Hassa-Żałoba A., Mężyński J., Bieliński D.M., *Elastomery* 2015, **19(2)**, 24–34.
- Sunthonpagasit N., Duffey M., *Conservation & Recycling* 2004, **40**, 281.
- Ling Zhang S., Xiang Xin Z., Xiu Zhang Z., Kuk Kim J., *Waste Management* 2009, **29**, 1480.
- Oldfield D., Symes T.E.F., *J. Adhes.* 1983, **16**, 77.
- Baumann B., *Paper presented at a meeting of the Rubber Division (Rubber Recycling & Tech.)*, American Chemical Society, Akron, USA, 1996.
- Lawson D.F., Kim J.K., Fritz T.L., *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 245.
- Kim J.K., Burford R.P., *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 1028.
- Szymanowski H., Gazicki-Lipman M., Kaczmarek M., Klimek L., Woźniak B., *Surf. Coat. Technol.* 2005, **200(1-4)**, 539.
- Owens D.; Wendt R., *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
- Kaelble D.H., *J. Adhesion* 1970, **2**, 66.
- Rabel W., *Farbe und Lack* 1971, **77(10)**, 997.
- Rose M.W., *Rubber World* 1992, **June**, 25.
- Anyszka R., Mężyński J., Bieliński D.M., Grams J., *Elastomery* 2009, **13(6)**, 9.
- Dierkes W.K., Guo R., Mathew T., Tiwari M., Datta, R.N., Talma A.G., Noordermeer J.W.M., van Ooij W.J., *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2011, **64(1-2)**, 28.
- Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Dierkes W.K., Guo R., Mathew T., Talma A.G., Tiwari M., van Ooij W., *Surface modification of fillers and curatives by plasma polymerization for enhanced performance of single rubbers and dissimilar rubber/rubber blends* w *Advanced Rubber Composites Book Series*, G. Heinrich ed.: *Advances in Polymer Science* 2011, **239**, 167.