https://doi.org/10.62753/ctp.2002.16.4.4

Adam Tarniowy[1], Eulalia Grabowska[2]
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw Winylowych, ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim

PROSZKOWE PRZEDMIESZKI TYPU KAUCZUK-NAPEŁNIACZ

Jednym z istotnych etapów produkcji wyrobów gumowych jest przygotowanie tzw. mieszanek gumowych. Konwencjonalny proces przygotowania mieszanek gumowych jest energochłonny i dość uciążliwy. Istotnym problemem jest właściwe zdyspergowanie napełniaczy w kauczuku, wymaga to sporego nakładu energii. Zasadnicza zmiana w procesie produkcji wyrobów gumowych może nastąpić w wyniku zastosowania w miejsce tradycyjnego kauczuku napełnionych proszków kauczukowych, tzw. przedmieszek. Dzięki takiej postaci kauczuku możliwe jest znaczne uproszczenie procesu produkcyjnego. Prezentowana praca miała na celu określenie przydatności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych produkcji krajowej do otrzymywania proszkowych przedmieszek typu kauczuk-napełniacz. W pracy opisano sposób wytwarzania takich proszków oraz wyniki badań nad otrzymywaniem nitrylowych kauczuków proszkowych napełnionych sadzą oraz krzemionką.

POWDERED RUBBER-FILLER BATCHES

The multi-stage compounding process is the state of the art in the rubber industry. The main reason for this complicated stage compounding process is the necessity to incorporate the filler into the rubber phase which is energy and time consuming. The application of powdered rubber-filler batches is one of the most promising way to simplification of manufacture of rubber compounds in the rubber industry. The manufacture of the powdered rubber-filler batches is explained by means of a flow diagram (Fig. 1). The first step is to produce a filler aqueous dispersion. In the next step, prepared filler dispersion is introduced into polymer latex. Sometimes the filler is introduced directly into latex. The latex emulsion and filler dispersion are homogenised (under continuous stirring) and precipitated (coagulated). In this work carbon black and silica were used as a filler. These fillers were introduced into nitrile rubber latex. Morphology of obtained powdered ruber/filler batches were studied by scanning electron microscopy (SEM) (Figs 2-5). The product consisting of nitrile rubber and incorporated carbon black (50 phr) is in a free flowing powder form (Fig. 2). A deterioration in the homogeneity and free flow property of the silica filler contents batch (Figs 4, 5) is observed. To check the technological properties of rubber powder containing 50 phr carbon black two rubber compounds were made (Table 1), the first (K-I) in traditional way and the second (K-II) by means of powdered rubber. The use of powdered rubber batch leads to shorter mixing time - 8 min 30 s (mixing time of traditional prepared rubber compound is equal to 23 min). These two compounds were cured. The mechanical tests of obtained vulcanizates were made with Instron tensile testing machine. There is no significant differences between mechanical properties of obtained vulcanizates.

WPROWADZENIE

Z punktu widzenia nauki o materiałach typowe wyroby gumowe można rozpatrywać jako kompozyty, w których w matrycy polimerowej zdyspergowano dość znaczną ilość napełniacza, na ogół ilość ta mieści się w granicach od 50 do 150 cz.wag. na 100 cz.wag. kauczuku [1]. Do napełniaczy najczęściej stosowanych w przemyśle gumowym należą sadze i krzemionki.

Jednym z istotnych etapów produkcji wyrobów gumowych jest przygotowanie tzw. mieszanek gumowych. Konwencjonalny proces przygotowania mieszanek gumowych jest energochłonny i dość uciążliwy. Proces ten w dużym uproszczeniu polega na rozdrobnieniu kauczuku i wprowadzeniu do niego napełniaczy, zmiękczaczy oraz pozostałych składników. Wprowadzanie napełniaczy odbywa się w mieszarkach zamkniętych (mikserach) bądź na walcach. (Postać handlowa kauczuku to najczęściej kostki lub bele o masie od kilkunastu do kilkudziesięciu kilogramów). Istotnym problemem jest właściwe zdyspergowanie napełniaczy w kauczuku, wymaga to sporego nakładu energii, przy czym większa część tej energii zostaje przekształcona w ciepło, co powoduje wzrost temperatury mieszanki i sprzyja degradacji polimeru.

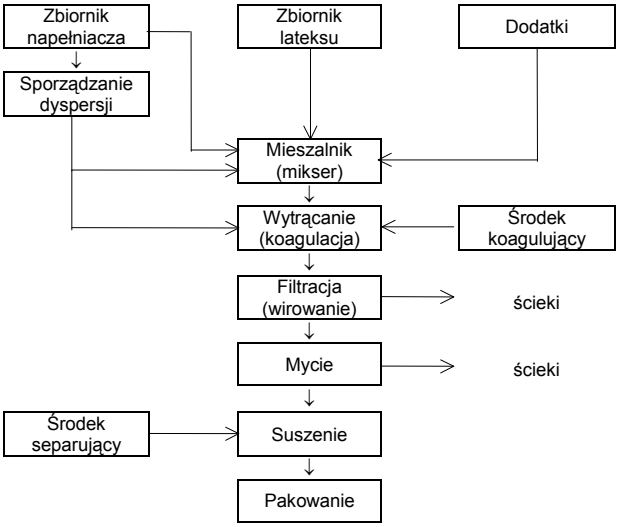
Zasadnicza zmiana w procesie (przygotowania mieszanek) produkcji wyrobów gumowych może nastąpić w wyniku zastosowania w miejsce tradycyjnego kauczuku napełnionych proszków kauczukowych, tzw. przed- mieszek [2-15]. Dzięki takiej postaci kauczuku możliwe jest znaczne uproszczenie procesu produkcyjnego.

Prezentowana praca miała na celu określenia przydatności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych produkcji krajowej do otrzymywania proszkowych przed- mieszek typu kauczuk-napełniacz. W pracy opisano sposób wytwarzania takich proszków oraz wyniki badań nad otrzymywaniem nitrylowych kauczuków proszkowych napełnionych sadzą oraz krzemionką.

[1] dr inż., [2] mgr inż.

OTRZYMYWANIE NAPEŁNIONYCH KAUCZUKÓW PROSZKOWYCH

Schemat procesu otrzymywania napełnionych kauczuków proszkowych przedstawiono na rysunku 1. Pierwszy etap procesu to zazwyczaj przygotowanie zawiesiny (dyspersji) napełniacza, dyspersja zawiera od 4 do 7% wag. napełniacza. Przygotowaną dyspersję wprowadza się do lateksu polimeru (*lateks* - koloidalna zawiesina cząstek polimeru w wodzie). Zawartość polimeru w lateksie mieści się w granicach 20÷30%. W niektórych przypadkach napełniacz wprowadza się bezpośrednio do lateksu bez wstępnego dyspergowania. Po dokładnej homogenizacji prowadzi się proces koagulacji w temp. 25÷60^{o}C przez obniżenie pH za pomocą kwasów (najczęściej siarkowego). W wielu rozwiązaniach stosowany jest dodatek soli metali, takich jak Mg, Zn, Al, Fe. Wytworzony proszek odwadnia się mechanicznie, poddaje procesowi mycia i suszenia.



Rys. 1. Schemat otrzymywania proszkowych przedmieszek typu kauczuk-napełniacz

Fig. 1. Flow diagram for the manufacture of rubber-filler batches in powder form

W celu zmniejszenia kleistości gotowego wyrobu proszek kauczukowy jest powlekany dodatkowym środkiem separującym (np. tlenkiem cynku, kwasem stearynowym).

W niektórych rozwiązaniach napełniacz wprowadzany w kilku porcjach w różnych etapach procesu pełni również rolę środka separującego [15].

WARUNKI EKSPERYMENTU

W badaniach stosowano lateks kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego KER N-33 (produkt Firmy Chemicznej „Dwory" S.A.) o zawartości związanego akrylonitrylu 33%, sadzę IRB-7 oraz krzemionkę strącaną - Arsil.

Kauczuki proszkowe napełniane sadzą

Sadzę wprowadzano do lateksu w postaci 4% wodnej dyspersji. Po dokładnym wymieszaniu całość koagulowano wodnym roztworem siarczanu glinu o stężeniu 3,75%. Otrzymywane koagulaty przemywano wielokrotnie wodą, a następnie suszono w temperaturze 60÷70^{o}C. Sadzę wprowadzano w ilości od 50 do 75 phr (phr - skrót od ang. *parts per hundred of rubber* - części wag. na 100 cz.wag. kauczuku). Uzyskano sypkie proszki kauczukowe o przeciętnym uziarnieniu 3÷4 mm.

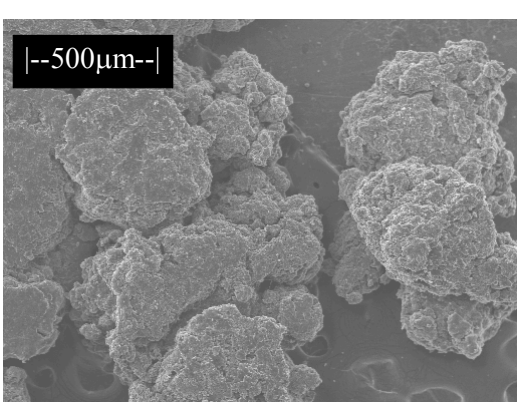
Kauczuki proszkowe napełniane krzemionką

Krzemionkę wprowadzano bezpośrednio do lateksu. Po wymieszaniu całość koagulowano 25% wodnym roztworem NaCl. Koagulat przemywano wodą i suszono w temp. 50÷60^{o}C. Krzemionkę wprowadzano w ilości 30 do 50 phr. Produkt zawierający 30 części krzemionki w trakcie suszenia ulegał sklejaniu, wprowadzenie większej ilości krzemionki (50 phr) pozwoliło na uzyskanie sypkiego produktu, jednakże, jak pokazały dalsze badania, nie uzyskano właściwej homogenizacji krzemionki.

BADANIA NAPEŁNIONYCH KAUCZUKÓW PROSZKOWYCH

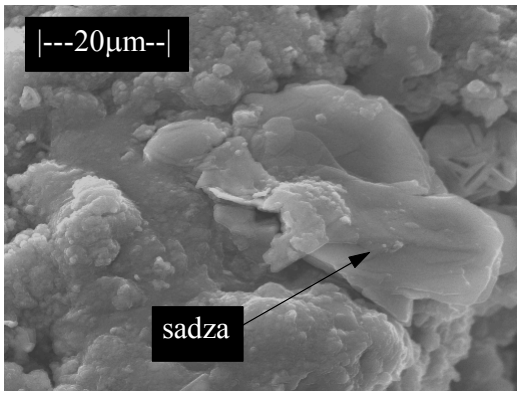
Badania morfologii

Badania morfologii otrzymanych kauczuków proszkowych prowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Joel JSM 5400. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono skaningowe obrazy proszków kauczukowych zawierających 50 phr sadzy. Jak widać, w wyniku procesu uzyskano bardzo dobrą homogenizację sadzy, przy powiększeniach rzędu 100x nie obserwuje się wydzieleń węglowych (sadzowych), dopiero przy powiększeniach o rząd wielkości wyższych możliwe jest zaobserwowanie wydzieleń węglowych. Na ry-sunku 3 (pow. 2000x) na powierzchni ziarna kauczuku widoczna jest płytka węglowa o rozmiarach ok. 20 μm.



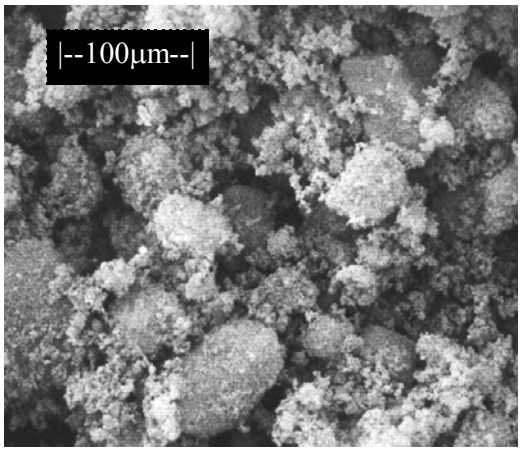
Rys. 2. Skaningowy obraz proszku kauczukowego napełnionego sadzą, pow. 100x

Fig. 2. SEM micrograph of rubber powder with carbon black filler, magn. 100x



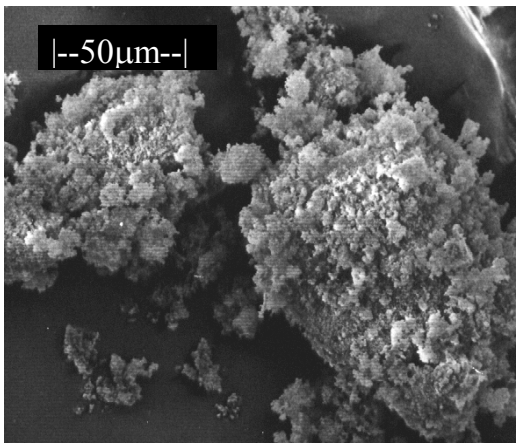
Rys. 3. Skaningowy obraz powierzchni proszku kauczukowego napełnionego sadzą, pow. 2000x (widoczna płytka sadzy)

Fig. 3. SEM micrograph of surface of rubber powder, visible carbon black plate, magn. 2000x



Rys. 4. Skaningowy obraz proszku kauczukowego napełnionego krzemionką, pow. 500x

Fig. 4. SEM micrograph of rubber powder with silica filler, magn. 500x



Rys. 5. Skaningowy obraz proszku kauczukowego napełnionego krzemionką, pow. 1000x

Fig. 5. SEM micrograph of rubber powder with silica filler, magn. 1000x

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono obrazy proszków zawierających ok. 50 phr krzemionki. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że morfologia proszku jest nieco inna, na rysunku 4 oprócz ziaren napełnionego kauczuku widoczne są dość znaczne ilości wolnej krzemionki, co świadczy o gorszej homogenizacji niż w przypadku sadzy. Na rysunku 5 przedstawiono pojedynczy aglomerat-ziarno napełnionego kauczuku, na powierzchni ziarna widoczne są znaczne ilości krzemionki. Rozmiary ziaren proszku kauczukowego napełnionego krzemionką są nieco mniejsze niż w przypadku kauczuków napełnionych sadzą.

BADANIA WŁASNOŚCI (TECHNOLOGICZNYCH) PRZEROBOWYCH KAUCZUKÓW NAPEŁNIONYCH

Do dalszych badań wybrano kauczuki napełnione sadzą - przemawiała za tym przede wszystkim mniejsza skłonność do sklejania oraz lepsza homogenizacja sadzy w kauczuku. Z otrzymanych proszków kauczukowych zawierających 50 phr sporządzano mieszanki gumowe. Dla porównania w identycznych warunkach przygotowano mieszankę metodą tradycyjną. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe receptury mieszanek oraz porównanie własności przerobowych mieszanek otrzymywanych tradycyjnie (K-I) oraz z użyciem napełnionego proszku kauczukowego (K-II).

TABELA 1. **Przykładowe receptury i warunki sporządzania mieszanek gumowych. K-I mieszanka gumowa otrzymywana metodą tradycyjną, K-II mieszanka gumowa otrzymywana z wykorzystaniem proszku kauczukowego**

TABLE 1. **Examples of recipe and preparation conditions of rubber mixtures. Rubber compounds were obtained: K-I in traditional way, K-II by means of powdered rubber with silica filler**

	K-I	**K-II**
Skład	cz.wag.	cz.wag.
Kauczuk KER N-33	100	-
Proszek kauczukowy napełniony sadzą	-	150
Biel cynkowa	3,0	3,0
Stearyna	1,0	1,0
Siarka	1,5	1,5
Sadza IRB-7	50,0	-
Przyspieszacz TBBS	0,70	0,70
Czas uplastyczniania, min, s	2,00	2,00
Czas wprowadzania składników mineralnych, min, s	7,30	5,30
Czas wprowadzania sadzy, min, s	12,30	-
Czas wprowadzania przyspieszacza, min, s	1,0	1,0
Sumaryczny czas przygotowania mieszanki, min, s	23,0	8,30

Z danych przedstawionych w tabeli 1 na szczególną uwagę zasługują wyniki pomiaru sumarycznego czasu przygotowania mieszanki, jak widać w wyniku zastoso-

wania napełnionego proszku kauczukowego czas ten uległ skróceniu o ponad 60%.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, iż w trakcie sporządzania mieszanki gumowej z proszku kauczukowego na stanowisku badawczym praktycznie nie występowało pylenie sadzy.

Mieszanki poddano wulkanizacji w celu otrzymania próbek do badań wytrzymałościowych. Badania przebiegu wulkanizacji mieszanek przeprowadzono z użyciem aparatów R 100S oraz MDR 2000 Firmy Monsanto, a badania właściwości mechanicznych za pomocą maszyny wytrzymałościowej T2000 firmy Instron, wyniki zamieszczono w tabeli 2.

TABELA 2. **Przebieg wulkanizacji mieszanek i właściwości wulkanizatów**

TABLE 2. **The proceed of mixtures vulcanizations and properties of vulcanizates**

	K-I	K-II
Przebieg wulkanizacji		
Moment maksymalny M_{max}, dNm	34,25	28,24
Moment minimalny M_{min}, dNm	8,59	6,06
ΔM, dNm	25,66	22,18
Czas podwulkanizacji, min, s	3,08	4,28
Optymalny czas wulkanizacji t_{90}, min, s	18,45	16,45
Właściwości wytrzymałościowe		
Naprężenie przy zerwaniu, MPa	25,64	22,45
Wydłużenie przy zerwaniu, %	418	501,0
Naprężenie przy 300% wydłużenia, MPa	17,72	12,52
Twardość Shore'a, °Sh A	72,5	66,5
Elastyczność, %	22,2	22,8

Z porównania danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, iż próbka K-II (otrzymana z wykorzystaniem napełnionego proszku kauczukowego) charakteryzuje się dłuższym czasem podwulkanizacji (4'25") oraz krótszym optymalnym czasem wulkanizacji (16'45"). Uzyskane wyniki wskazują, iż właściwości technologiczne próbki K-II są nieco lepsze niż próbki K-I (otrzymanej metodą tradycyjną); dłuższy czas podwulkanizacji pozwala na dłuższe i bardziej równomierne wprowadzanie do mieszanki pozostałych składników, z kolei krótszy optymalny czas wulkanizacji dodatkowo wpływa na obniżenie kosztów produkcji. Własności wytrzymałościowe gumy otrzymanej z próbki K-II są nieco gorsze niż w przypadku gumy otrzymanej z próbki K-I. Mechanizm powodujący różnice we własnościach wytrzymałościowych na obecnym etapie badań nie został wyjaśniony.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zasadniczy cel podjętych badań to sprawdzenie możliwości otrzymywania (produkowania) napełnionych proszków kauczukowych, bazujących na produkowanym w kraju kauczuku nitrylowym. Pozytywne wyniki uzyskano dla proszków kauczukowych napełnionych sadzą, natomiast w przypadku napełniacza krzemionkowego nie udało się uzyskać dobrze zhomogenizowanego jednorodnego produktu.

Własności przerobowe proszku kauczukowego napełnionego sadzą oraz własności wytrzymałościowe gumy otrzymanej z proszku kauczukowego są porównywalne z własnościami mieszanek i gumy, otrzymywanej w sposób tradycyjny, natomiast znacznemu skróceniu ulega czas produkcji gotowego wyrobu.

Podsumowując wyniki badań można stwierdzić, iż zastosowanie napełnionych proszków kauczukowych pozwala na:

- wyeliminowanie operacji rozdrabniania kauczuku,
- zasadnicze skrócenie czasu przygotowania mieszanek,
- ograniczenie zjawiska podwulkanizacji mieszanek,
- zmniejszenie zużycia energii,
- poprawę warunków pracy dzięki zmniejszeniu zapylenia stanowisk produkcyjnych.

Prowadzone badania mają charakter rozpoznawczy, przewidywana jest ich kontynuacja szczególnie w zakresie otrzymywania proszków kauczukowych napełnianych krzemionką.

Praca finansowana ze środków KBN (*Projekt badawczy nr 7 T08E 058 16*).

LITERATURA

[1] Guma - poradnik inżyniera i technika, Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1981, 274-328.
[2] Patent Jap. 4065426 (1977).
[3] Patent RFN 2822148 (1979).
[4] Patent GB 1544224 (1979).
[5] Patent USA 4375497 (1983).
[6] Patent USA 4065420 (1977).
[7] Patent RFN 1795222 (1968).
[8] Klaczak M., Opracowanie technologii przedmieszki sadzowej w oparciu o odpadową sadzę z ZA w Tarnowie oraz jej zastosowanie w mieszankach służących do otrzymywania wyrobów gumowych, Sprawozdanie OBR KiTW nr 2419 (1982), praca niepublikowana.
[9] Patent Jap. 565773 (1981).
[10] Patent Jap. 51107432 (1977).
[11] Patent Jap. 51125441 (1976).
[12] Gorl U., Nordsiek K.-H., Kautschuk Gummi Kunststoffe 1998, 51, 4.
[13] Patent Jap. 5121950 (1981).
[14] Patent RFN 2631591 (1977).
[15] Zgłoszenie patentowe Polska 346037 (2000).

Recenzent
Izabella Krucińska