

Cezary Dębek

## Możliwości zastosowania użytkowych tonerów w mieszankach kauczukowych

W artykule przedstawiono właściwości odzyskanego na drodze recyklingu tonera stosowanego w drukarkach laserowych oraz właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuków SBR, NBR i EPDM zawierających toner w roli napełniacza. W celu porównania właściwości mieszanek i wulkanizatów wykonano analogiczne mieszanki zawierające sadze techniczne N330, N550 oraz N772. Uzyskane wyniki oceniono ze względu na możliwości aplikacji recyklingowego tonera jako napełniacza w wyrobach gumowych.

Stwierdzono możliwość zastosowania tonera jako napełniacza w wulkanizatach NBR, ponieważ uzyskuje się zadowalające właściwości mechaniczne, poprawę właściwości przerobowych oraz odporności na starzenie cieplne.

**Słowa kluczowe:** toner, recykling, sadza, napełniacz, mieszanki kauczukowe, wulkanizat, guma, SBR, NBR, EPDM.

## Possibilities of using post-consumer toners in rubber compounds

The paper presents the properties of recycled toner used in laser printers and the properties of rubber compounds and vulcanizates of SBR, NBR and EPDM rubbers containing toner as a filler. To compare the properties of rubber compounds and vulcanizates, analogous rubber mixes containing technical grade carbon blacks: N330, N550 and N772 were made. Obtained results were evaluated because of the possibility of recycling toner as a filler in rubber products.

It has been found possible to use toner as a filler in NBR vulcanizates because it provides satisfactory mechanical properties, improvement of processing properties and resistance to thermal ageing.

**Keywords:** toner, recycling, carbon black, filler, rubber compounds, vulcanizate, rubber, SBR, NBR, EPDM.

### 1. Wprowadzenie

Na podstawie przeprowadzonej analizy i posiadanych informacji na temat odzysku i ponownego wykorzystania materiałów pochodzących z tonerów drukarek i małych gabarytowo elektrośmieci stwierdzono, iż publikacje na temat badań zastosowania odzyskanego tonera (sadzy pigmentowej) jako napełniacza do mieszanek kauczukowych są nieliczne [1].

### 1. Introduction

Based on the analysis and information available regarding the recovery and reuse of materials originating from printer toners and small-sized electro-waste, it was found that there are few publications on the research of use the recycled toner (pigment black) as a filler for rubber mixtures [1].

The research carried out so far in the field of printer toners and small-size electro-waste management relate

Zakład Badawczy Kompozytowych Materiałów Elastomerowych  
Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu  
O. Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie  
05-820 Piastów  
ul. Harcerska 30  
c.debek@ipgum.pl

**Dr inż. Cezary Dębek** w 1993 roku ukończył studia na Wydziale Technologicznym Politechniki Brneńskiej w Czechach. W 2001 roku ukończył studia doktoranckie na Politechnice Warszawskiej i uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Jest adiunktem i Kierownikiem Zakładu Badawczego Kompozytowych Materiałów Elastomerowych w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddziale Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



Dotychczas prowadzone badania w zakresie zagospodarowania tonerów drukarek i małych gabarytowo elektrośmieci odnoszą się do zastosowania różnych metod segregacji składników tworzyw, w tym szczególnie PP, PS, ABS [2–4].

Zastosowanie odzyskanych tonerów jako pigmentów w pierwotnym przeznaczeniu jest niemożliwe ze względu na różnorodne konstrukcje drukarek, skład proszku tonera i stawiane mu wymagania.

Podjęta w tej pracy tematyka badawcza jest odpowiedzią na globalny problem zanieczyszczenia środowiska i próby jego minimalizacji przez zwiększenie odzysku surowców wtórnych w wyniku recyklingu. Zgodnie ze statystykami przeciętny Polak wytwarza w ciągu roku 300–500 kg śmieci, co w skali kraju daje łącznie ok. 10–11 mln ton. Ponad 80% masy odpadów w Polsce podlega najbardziej zagrażającej środowisku metodzie zarządzania, czyli składowaniu na wysypiskach śmieci. Takie postępowanie z odpadami klasyfikuje Polskę na jednym z ostatnich miejsc wśród wszystkich państw Unii Europejskiej.

Zastosowanie odzyskanych substancji o charakterze napełniaczy (pigmentów) z tonerów drukarek nie jest przedstawiane w literaturze związanej z recyklingiem wyrobów gumowych [5–7]. Również w literaturze dotyczącej technologii elastomerów (gumy), stosowanych surowców, nie znajduje się informacji na temat możliwości stosowania zużytych tonerów w mieszankach kauczukowych do otrzymywania elastomerów [8–11].

W niniejszej publikacji zastosowano uśredniony z trzech różnych prób toner drukarek laserowych odzyskany w wyniku recyklingu strumienia zużytych tonerów i małych gabarytowo elektrośmieci jako napełniacz mieszanek gumowych. Zbadano właściwości pozyskanego surowca wtórnego i przeprowadzono badania jego wpływu na właściwości standardowych mieszanek i wulkanizatów: kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Przeprowadzono ocenę przydatności surowca do aplikacji jako napełniacza w technologii elastomerów.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Zastosowane materiały

- KER 1500 – kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR), Synthos Rubbers;
- Keltan 778 – kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM), Lanxess;
- KER N33 – kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), Synthos Rubbers;
- sadze techniczne N330, N550, N772, Orion;
- napełniacz pozyskany z uśrednionego z trzech niezależnych partii toneru (MBm) pozyskanego w wy-

to the investigate of various methods of segregation of plastic components, in particular PP, PS, ABS [2–4].

The use of recycled toners as pigments for their original purpose was found impractical due to the variety of printer designs, the composition of the toner powder and the requirements set for it.

The research topic undertaken in this work is a response to the global problem of environmental pollution and attempts to minimize it by increasing the recovery of recyclable materials as a result of recycling. According to statistics, the average Pole generates 300–500 kg of garbage each year, which in the country's total gives about 10–11 million tons. Over 80% of the waste mass in Poland is subject to the most environment-threatening management method, i.e. landfilling of waste at landfills. Waste treatment classifies Poland as one of the last places among all European Union countries.

The use of recovered filler substances (pigments) from printer toners is not presented in the literature related to the recycling of rubber products [5–7]. Also in the literature on elastomer technology (rubber) and raw materials used for it, there is no information on the possibility of using waste toners in rubber mixtures to obtain elastomers [8–11].

In this publication, an average mix of three different samples of laser printer toner recovered as a result of recycling the stream of used toners and small-size e-waste was used as a filler of rubber compounds. The properties of the recovered secondary raw material were examined and tests of its impact on the properties of standard mixes and vulcanizates: styrene butadiene rubber (SBR), butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) and ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) were carried out. Also, an assessment of the suitability of the raw material for application as a filler in elastomer technology was carried out.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

- KER 1500 – styrene-butadiene rubber (SBR), Synthos Rubbers;
- Keltan 778 – ethylene-propylene diene rubber (EPDM), Lanxess;
- KER N33 – butadiene-acrylonitrile rubber (NBR), Synthos Rubbers;
- carbon black, technical N330, N550, N772, Orion;
- filler obtained by average of three independent batches of toner (MBm) obtained by recycling of the electro-waste, including toners and small household appliances;
- *N*-cyclohexyl-2-benzothiazolo-sulfenoamide (CBS, Vulkacit CZ/EG-C), Brenntag;
- ground sulfur, oiled 2.5%, Siarkopol;

- niku recyklingu elektrośmieci, w tym tonerów oraz drobnego AGD;
- *N*-cykloheksylo-2-benzotiazolo-sulfenoamid (CBS, Vulkacit CZ/EG-C), Brenntag;
  - siarka mielona, olejowana 2,5%, Siarkopol;
  - stearyna techniczna, Brenntag;
  - tlenek cynku gat. I, Huta Oława;
  - disulfid tetrametylotiuramu (TMTD, tiuram, Accelerator TMTD), Brenntag;
  - 2-merkaptobenzotiazol (MBT, Vulkacit Merkapt/C), Brenntag;
  - Olej maszynowy L-AN 68, Orlen Oil.

## 2.2. Skład i sposób otrzymywania mieszanek kauczukowych oraz wulkanizatów

Przygotowano mieszanki kauczukowe na bazie kauczuków SBR, NBR oraz EPDM.

Składy mieszanek podano w tabelach 1–3.

- technical stearin, Brenntag;
- zinc oxide grade I, Huta Oława;
- tetramethylthiuram disulfide (TMTD, thiuram, Accelerator TMTD), Brenntag;
- 2-mercaptobenzothiazole (MBT, Vulkacit Merkapt/C), Brenntag;
- Machine oil L-AN 68, Orlen Oil.

## 2.2. Composition and method of obtaining rubber compounds and vulcanizates

Rubber compounds based on SBR, NBR and EPDM rubber were prepared.

Compositions formula are given in Tables 1–3.

The compounds were prepared in a Banbury type mixer with a 1.2 dm<sup>3</sup> chamber volume according to the following procedures:

- SBR mixtures according to ASTM D3191-02,
- NBR mixtures according to ASTM D3187-00,

**Tabela 1.** Skład mieszanek kauczukowych SBR

**Table 1.** Recipe of SBR rubber compounds

Składnik/Component	Mieszanka/Compound			
	SN3	SN5	SN7	SMBm
SBR 1500	100,0			
ZnO	3,0			
Siarka/Sulfur	1,8			
Stearyna/Stearin	1,0			
CBS	1,3			
N330	50	—	—	—
N550	—	50	—	—
N772	—	—	50	—
MBm	—	—	—	50

**Tabela 2.** Skład mieszanek kauczukowych NBR

**Table 2.** Recipe of NBR rubber compounds

Składnik/Component	Mieszanka/Compound			
	NN3	NN5	NN7	NMBm
KER N33	100,0			
ZnO	3,0			
Siarka/Sulfur	1,5			
Stearyna/Stearin	1,0			
CBS	0,9			
N330	40	—	—	—
N550	—	40	—	—
N772	—	—	40	—
MBm	—	—	—	40

**Tabela 3.** Skład mieszanek kauczukowych EPDM  
**Table 3.** Recipe of EPDM rubber compounds

Składnik/Component	Mieszanka/Compound			
	EN3	EN5	EN7	EMBm
EPDM, Keltan 778	100			
ZnO	5			
Siarka	1,5			
Stearyna	1			
Olej maszynowy 68 Machine oil 68	50			
TMTD	1			
Przyspieszacz M Accelerator M	0,5			
N330	80	—	—	—
N550	—	80	—	—
N772	—	—	80	—
MBm	—	—	—	80

Mieszanki przygotowano w mikserze typu Banbury o pojemności komory 1,2 dm<sup>3</sup> według następujących procedur:

- mieszanki SBR wg ASTM D3191-02;
- mieszanki NBR wg ASTM D3187-00;
- mieszanki EPDM wg PN-C-04259/09.

Mieszanki kauczukowe wulkanizowano wg czasów optimum wulkanizacji  $t_{90}$  otrzymanych w badaniach kinetyki wulkanizacji, zwiększając czas  $t_{90}$  w przypadku płytek do badań wytrzymałości na zerwanie, na rozdieranie o 10%, w przypadku walców na badanie odporności na ścieranie i odkształcenie trwałe o 20%, a w przypadku walców do oznaczenia histerezy mechanicznej o 40%.

Próbki wulkanizowano w prasie laboratoryjnej o wielkości półki 400 mm × 400 mm, pod ciśnieniem 10 MPa, w temperaturze 145 (SBR) i 160°C (NBR, EPDM).

### 2.3. Metodyka badań

- Skład grupowy granulatu wzorcowego siarki oznaczono za pomocą techniki TG, metodą własną za pomocą systemu termooanalitycznego TGA/SDTA Mettler Toledo Star System (warunki pomiaru: ogrzewanie w atmosferze azotu 25–550°C, w atmosferze powietrza 550–900°C, szybkość ogrzewania 20°C/min).
- Identyfikację substancji pomocniczych w tonerze określono za pomocą FTIR, badając ekstrakt toluenowy, metodą własną QPB.29/BLC, wyd. 6, 30.07.2008 r.
- Kinetykę wulkanizacji badano wg PN-ISO 289-1, wykorzystano reometr Monsanto MDR 2000.
- Lepkości Mooneya, w tym relaksację, badano wg

- EPDM mixtures according to PN-C-04259/09.

The rubber compounds were vulcanized at the optimum vulcanization time –  $t_{90}$  obtained from the studies of vulcanization kinetics, increasing the time  $t_{90}$  in the case of plates for breaking strength tests, for tearing 10%, in the case of rolls for testing abrasion resistance and permanent setback by 20%, rolls for determination mechanical hysteresis by 40%.

The samples were vulcanized in a laboratory press with a 400 mm × 400 mm shelf, 10 MPa, 145 (SBR) and 160°C (NBR, EPDM).

### 2.3. Research methodology

- The group composition of the sulfur standard granules was made using the TG technique, using our own method with TGA/SDTA Mettler Toledo Star System thermoanalytical system (measurement conditions: heating under a nitrogen atmosphere of 25–550°C, in air atmosphere 550–900°C, heating rate 20°C/min).
- The identification of excipients in the toner was determined using FTIR by testing the toluene extract, using our own method QPB.29/BLC, ed. 6, 30/07/2008.
- The vulcanization kinetics were surveyed according to PN-ISO 289-1, by the Monsanto MDR 2000 rheometer.
- Mooney viscosity, including relaxation, was made according to PN-ISO 289-1, determinations were carried out using the Mooney apparatus Monsanto MV 2000.
- The strength properties were tested using a Zwick

PN-ISO 289-1, oznaczenia przeprowadzono za pomocą aparatu Mooneya produkcji Monsanto MV 2000.

- Właściwości wytrzymałościowe badano za pomocą zrywarki Zwick 1445. Wytrzymałość na zerwanie ( $TS_b$ ), moduły  $S_{e\ 100\%}$ ,  $S_{e\ 200\%}$ ,  $S_{e\ 300\%}$ , wydłużenie przy zerwaniu ( $E_b$ ) oznaczano wg PN-ISO 37:98, wydłużenie trwałe po zerwaniu oznaczano wg metody własnej.
- Twardość Shore'a A (ISO 7619-1:2010) (Zwick 7201).
- Twardość IRHD (ISO 48:2010) (Zwick typ H 04.3103.000).
- Odporność na ścieranie wg Schoppera-Scholbacha (PN-ISO 4649:2007, met. A) (VEB Thuringer Industriewerk Raunstein).
- Odporność na starzenie cieplne oznaczano wg PN-ISO 188:2000 oraz PN-ISO 37:2007.
- Histerezę oznaczano wg PN-87 C-04289, za pomocą zrywarki Instron 1115, głowica 25kN.
- Badania morfologii wykonano techniką SEM (Scanning Electron Microscope), wykorzystując aparat HITACHI SU8010 (Japonia, 2011) zaopatrzonego w napyłarkę Cressington Sputter Coater z modułem pomiaru grubości napyłonej warstwy złota (Niemcy, 2011). Napięcie prądu przyspieszającego wiązkę elektronów wynosiło 2 lub 5 kV, powiększenia 40, 1000, 5000, 20 000 razy. Próbki do pomiaru łamano po zmrożeniu w ciekłym azocie.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Identyfikacja składu grupowego napełniacza MBm

Identyfikację składu grupowego przeprowadzono metodą termogravimetryczną. Zastosowano procedurę Labgum QPB.29/BLC. Stwierdzono, że uśredniony napełniacz z trzech niezależnych prób toneru (MBm) zawiera więcej pigmentów typu żelazowego niż sadzowego oraz ponad 50% mas. żywicy. Obecność charakterystycznych pasm absorpcji dla wiązań CH, C=O, C-O, C=C w widmie FTIR ekstraktu toluenowego wskazuje na żywice poliestrowe.

**Tabela 4.** Wyniki oznaczenia składu napełniacza MBm  
**Table 4.** Results of determination of MBm filler composition

Rodzaj oznaczenia/Parameter	Wynik/Result
Zawartość wilgoci, %(m/m) Moisture content, %(m/m)	0,1
Zawartość substancji organicznych, %(m/m) Organic substances content, %(m/m)	64,3
Zawartość węgla, %(m/m) Carbon content, %(m/m)	8,9
Zawartość popiołu, %(m/m) Ash content, %(m/m)	26,7

1445 tensile tester. Tensile strength ( $TS_b$ ),  $S_{e\ 100\%}$ ,  $S_{e\ 200\%}$ ,  $S_{e\ 300\%}$  modules elongation at break ( $E_b$ ) were determined according to PN-ISO 37:98, the elongation at break was determined by our own method.

- Shore hardness (ISO 7619-1: 2010) (Zwick 7201).
- IRHD hardness (ISO 48: 2010) (Zwick type H 04.3103.000).
- Abrasion resistance according to Schopper-Scholbach (PN-ISO 4649: 2007, met. A) (VEB Thuringer Industriewerk Raunstein).
- Resistance to thermal ageing PN-ISO 188: 2000 PN-ISO 37: 2007.
- Hysteresis according to PN-87 C-04289, using the Instron 1115 tensile test machine, 25 kN head.
- The morphology tests were carried out using the SEM technique (Scanning Electron Microscope), using the HITACHI SU8010 (Japan, 2011) equipped with the Cressington Sputter Coater with a thickness measurement module for the sputtered gold layer (Germany, 2011). The voltage of the electron beam accelerating current was 2 or 5 kV, magnification 40, 1000, 5000, 20 000x. Samples for measurement were broken after freezing in liquid nitrogen.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Identification of the MBm filler group composition

The group composition was identified by thermogravimetric method. The Labgum QPB.29 / BLC procedure was used. It was found that the average filler of three independent toner samples (MBm) contains more iron-type than carbon-type pigments and more than 50% m/m of resin. The presence of characteristic absorption bands for CH, C=O, C-O, C=C bonds in the FTIR spectrum of the toluene extract indicates polyester resins.

W Tabeli 4 przedstawiono wynik oznaczenia składu grupowego napełniacza MBm. Żywice poliestrowe stanowią ok. 65% mas. a węgiel i składniki mineralne (napełniacze) stanowią ok. 35% masy próbkki.

Table 4 shows the result of the MBm group composition determinations. Thus, polyester resins represent approx. 65% m/m and carbon and minerals (fillers) about 35% of the sample's mass.

### 3.2. Właściwości napełniacza MBm

W Tabeli 5 przedstawiono wyniki badań właściwości oznaczanych dla napełniaczy stosowanych w mieszankach kauczukowych. Nie wszystkie oznaczenia udało się wykonać. Korzystny jest zasadowy odczyn dyspersji wodnej MBm (pH 8,21), natomiast wartość adsorpcji ftalanu dibutyłu (liczba DBF) określająca tzw. strukturę napełniacza jest bardzo niska, zbliżona do wartości uzyskiwanych dla sadz technicznych z grupy N900.

### 3.2. MBm filler properties

Table 5 presents the results of investigations of properties determined for fillers used in rubber compounds. Not all tests could be made. The alkaline reaction of the aqueous dispersion MBm, given pH 8.21, is preferred, whereas the adsorption value of dibutyl phthalate (DBF number) defines the so-called the structure of the filler is very low, like the values obtained for technical carbon black from the N900 group.

**Tabela 5.** Wyniki badań MBm charakteryzujące napełniacze  
**Table 5.** Test results of MBm characterizing fillers

Rodzaj oznaczenia/Parameter	Wynik/Result
Liczba DBF, cm <sup>3</sup> /100 g DBF number, cm <sup>3</sup> /100 g	36,2
pH zawiesiny wodnej pH of aqueous suspension	8,21
Transmitancja ekstraktu toluenowego, % Transmittance of toluene extract, %	Nie oznaczono Not determined
Pozostałość na sicie o boku 0,045 mm, %(m/m) Residue on the 0.045 mm side sieve, %(m/m)	0,365
Gęstość nasypowa, kg/m <sup>3</sup> Bulk density, kg/m <sup>3</sup>	Nie oznaczono Not determined

### 3.3. Lepkość i kinetyka wulkanizacji mieszanek kauczukowych

Wykonano badania lepkości Mooneya – ML(1+4) w 100°C. Wyniki badań przedstawiono w tabelach: 6 – mieszanki SBR, 7 – mieszanki NBR oraz 8 – mieszanki EPDM.

### 3.3. Viscosity and curing kinetics of rubber compounds

The Mooney viscosity tests were performed – ML (1 + 4) at 100°C. The test results are presented in the following tables: Table 6 – SBR compounds, Table 7 – NBR compounds and Table 8 – EPDM compounds.

**Tabela 6.** Wyniki badań lepkości Mooneya mieszanek kauczukowych SBR  
**Table 6.** Results of Mooney viscosity tests of SBR rubber compounds

Właściwość/parameter	Mieszanka/Compound			
	SN3	SN5	SN7	SMBm
ML(1+0), 100°C [MU]	150,4	111,5	103,7	55,0
ML(1+4), 100°C [MU]	97,3	70,1	66,9	25,4
K [MU]	48,5	31,3	31,5	13,5
Relaksacja $\alpha$ [lgMU/lgS] Relaxation $\alpha$ [lgMU/lgS]	-0,2709	-0,3896	-0,3571	-0,4759

**Tabela 7.** Wyniki badań lepkości Mooneya mieszanek kauczukowych NBR**Table 7.** Results of Mooney viscosity tests of NBR rubber compounds

Właściwość/parameter	Mieszanka/Compound			
	NN3	NN5	NN7	NMBm
ML(1+0), 100°C [MU]	143,9	136,5	113,9	57,8
ML(1+4), 100°C [MU]	75,8	77,8	64,7	25,1
K [MU]	28,0	31,5	25,7	12,2
Relaksacja $\alpha$ [lgMU/lgS] Relaxation $\alpha$ [lgMU/lgS]	-0,4598	-0,5283	-0,5695	-0,6168

**Tabela 8.** Wyniki badań lepkości Mooneya mieszanek kauczukowych EPDM**Table 8.** Results of Mooney viscosity tests of EPDM rubber compounds

Właściwość/parameter	Mieszanka/Compound			
	EN3	EN5	EN7	EMBm
ML(1+0), 100°C [MU]	72,4	71,5	64,1	32,9
ML(1+4), 100°C [MU]	53,0	52,8	43,3	10,5
K [MU]	18,0	18,3	16,4	5,0
Relaksacja $\alpha$ [lgMU/lgS] Relaxation $\alpha$ [lgMU/lgS]	-0,5135	-0,6021	-0,5778	-0,7742

Napełniacz MBm w badanych mieszankach kauczukowych powodował znaczne obniżenie lepkości nawet w porównaniu z mieszankami z sadzą N772 o blisko 50% wartości początkowej lepkości i znacznie większym stopniu w końcowym momencie badania – po 4 minutach. Obniżenie lepkości jest cechą korzystną, powoduje bowiem lepsze płynięcie mieszanki w czasie jej przetwórstwa. Łatwiej więc jest wypełnić gniazda formy oraz mniejsze jest zużycie energii w trakcie przetwórstwa.

Najsilniejszy efekt spadku lepkości Mooneya mieszanek z napełniaczem MBm w stosunku do mieszanek z sadzą N772 wykazała mieszanka EPDM (poniżej 25%). Mieszanki SBR i NBR cechują się podobnymi, procentowymi spadkami lepkości wynoszącymi około 50% wartości lepkości mieszanek zawierających sadzę N772.

Parametry  $K$  i  $\alpha$  opisujące relaksacje naprężeń w próbce po zatrzymaniu rotora również mają zdecydowanie inne wartości świadczące o znacznej i szybkiej relaksacji naprężeń. Właściwości te wynikają z udziału w napełniaczu żywic, które w warunkach pomiaru zmiękczają badane mieszanki kauczukowe, a mieszanka przez to zachowuje się bardziej plastycznie.

### 3.4. Badanie przebiegu wulkanizacji

Wyniki badania przebiegu wulkanizacji mieszanek SBR przedstawiano w Tabeli 9, mieszanek NBR w Tabeli 10, a mieszanek EPDM w Tabeli 11.

The MBm filler in the rubber compounds tested caused a significant reduction in viscosity even in comparison with the N772 carbon black mixture by nearly 50% of the initial viscosity value and a much higher degree at the end of the test – after 4 minutes. Lowering the viscosity is a beneficial feature, because it causes a better flow of the mixture during its processing. It is easier to fill the mold cavities and the energy consumption is reduced during processing.

The strongest effect of the Mooney viscosity decrease of the mixture with the MBm filler in relation to the EPDM compound with the N772 carbon black filler showed (less than 25%). SBR and NBR mixtures have similar percent decreases in viscosity of about 50% of the viscosity of mixtures containing N772 carbon black.

Parameters  $K$  and  $\alpha$  describing stress relaxation in the sample after stopping the rotor also have significantly different values indicating a significant and rapid relaxation of the stress. These properties result from the share of resins in the filler, which under the measurement conditions soften the tested rubber mixtures and the mixture thereby behaves more plastically.

### 3.4. Vulcanization study

The results of the vulcanization study of SBR compounds are shown in Table 9, NBR compounds in Table 10 and EPDM compounds in Table 11.

**Tabela 9.** Wyniki badań przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych SBR**Table 9.** Results of vulcanization tests of SBR rubber compounds

Właściwość/parameter	Mieszanka/Compound			
	SN3	SN5	SN7	SMBm
$M_{\min}$ [dNm]	3,86	2,32	2,00	0,36
$M_{\max}$ [dNm]	21,97	19,23	19,80	3,65
$\Delta M$ [dNm]	18,11	16,91	17,80	3,29
$t_{s1}$ [min]	4,59	7,31	8,34	35,04
$t_{s2}$ [min]	6,90	8,05	10,53	53,37
$t_{10}$ [min]	6,66	7,88	10,25	24,25
$t_{50}$ [min]	10,41	10,54	14,24	46,08
$t_{90}$ [min]	17,51	16,92	22,90	86,16
S''ML [dNm]	2,24	1,45	1,06	0,25
S''MH [dNm]	3,16	2,17	1,50	0,37
tan ML	0,579	0,624	0,529	0,676
tan MH	0,144	0,113	0,076	0,102

**Tabela 10.** Wyniki badań przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych NBR**Table 10.** Results of vulcanization tests of NBR rubber compounds

Właściwość/parameter	Mieszanka/Compound			
	NN3	NN5	NN7	NMBm
$M_{\min}$ [dNm]	1,91	1,75	0,81	0,35
$M_{\max}$ [dNm]	19,77	18,98	13,21	4,98
$\Delta M$ [dNm]	17,86	17,23	12,40	4,63
$t_{s1}$ [min]	2,28	2,27	2,99	9,64
$t_{s2}$ [min]	2,55	2,47	3,26	13,39
$t_{10}$ [min]	2,50	2,42	3,06	8,14
$t_{50}$ [min]	4,27	3,86	4,77	14,92
$t_{90}$ [min]	21,04	21,14	22,98	40,51
S''ML	1,57	1,35	0,75	0,33
S''MH	1,97	1,47	0,91	0,39
tan ML	0,821	0,775	0,916	0,944
tan MH	0,100	0,078	0,069	0,079

**Tabela 11.** Wyniki badań przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych EPDM**Table 11.** Results of vulcanization tests of EPDM rubber compounds

Parameter	Mieszanka/Compound			
	EN3	EN5	EN7	EMBm
$M_{\min}$ [dNm]	1,89	1,39	1,25	0,19
$M_{\max}$ [dNm]	19,86	17,98	16,88	2,61
$\Delta M$ [dNm]	17,97	16,59	15,63	2,42
$t_{s1}$ [min]	1,62	1,81	1,96	9,51
$t_{s2}$ [min]	2,01	2,16	2,41	28,45
$t_{10}$ [min]	1,95	2,07	2,24	5,88
$t_{50}$ [min]	3,93	3,62	4,07	11,47
$t_{90}$ [min]	12,96	8,89	10,99	36,42



S"ML	1,95	1,37	1,22	0,23
S"MH	4,93	3,80	3,72	0,85
tan ML	1,031	0,986	0,976	1,211
tan MH	0,248	0,211	0,220	0,327

Napełniacz MBm niekorzystnie wpływa na przebieg wulkanizacji. Obserwuje się znaczne zmniejszenie przyrostu momentu reometrycznego i wydłużenie czasu wulkanizacji  $t_{90}$  w stosunku do mieszanek z sadzami technicznymi. W porównaniu z mieszaną zawierającą sadzę N772 uzyskano wydłużenie  $t_{90}$  z 22,9 min do 86,16 min dla SBR, z 22,98 min do 40,51 min dla NBR i z 10,99 min do 36,42 min dla EPDM. Prawdopodobnie gęstość usieciowania wulkanizatów jest bardzo mała, bo przyrost momentu reometrycznego wyniósł: 3,29 dNm (SBR), 4,63 dNm (NBR) i 2,42 dNm (EPDM). W przypadku stosowania napełniacza MBm konieczna będzie istotna korekta zespołu wulkanizacyjnego.

Z Tabeli 2 wynika, że pH napełniacza jest odpowiednie, więc to nie kwaśne środowisko powoduje spadek gęstości usieciowania wulkanizatów z sadzą MBm. Jak wynika z wyników podanych w Tabelach 1 i 2, w napełniaczu MBm jest 65% mas. żywicy, co prawdopodobnie powoduje rozcieńczenie zespołu wulkanizacyjnego i zmniejszenie jego efektywności oraz opóźnienie w działaniu przyspieszaczy. Również wysokie wartości tangensa kąta stratności mechanicznej dla momentu minimalnego i maksymalnego (tan ML i tan MH) uzyskane w przypadku mieszanek z sadzą MBm świadczą o słabym jej zwulkanizowaniu. Nie można też wykluczyć zmiękczonego efektu stopionej żywicy, która zapewne stanowi odrębną fazę w kompozycji.

### 3.5. Wyniki badania wulkanizatów i ich omówienie

Właściwości mieszanek badanych kauczuków przy wprowadzeniu do nich napełniacza MBm zmieniły się w podobny sposób, więc opisano je razem. Natomiast właściwości wulkanizatów zawierających MBm różniły się znacznie w zależności od rodzaju kauczuku, dlatego opisane zostały osobno dla każdej z mieszanek.

#### 3.5.1. Wyniki badań właściwości wulkanizatów SBR

Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów SBR podano w Tabeli 12. Odporność na ścieranie i gęstość wulkanizatów SBR podano w Tabeli 13, a w Tabeli 14 przedstawiono wyniki badania: odkształcenia trwałego po ścisaniu, wytrzymałości na rozdieranie oraz histerezę przy ścisaniu wulkaniz-

The MBm filler adversely affects the vulcanization process. There is a significant reduction in the rheological momentum increase and longer  $t_{90}$  vulcanization time compared to mixtures with technical carbon blacks. Compared with the mixture containing the N772 carbon black, a  $t_{90}$  elongation was obtained from 22.9 min to 86.16 min for SBR, from 22.98 min up to 40.51 min for NBR and from 10.99 min to 36.42 min for EPDM. Probably the density of vulcanizates is very small because the increase in rheostatic torque is: 3.29 dNm (SBR), 4.63 dNm (NBR) and 2.42 dNm (EPDM). If the MBm filler is used, a significant correction of the vulcanization unit will be necessary.

Table 2 shows that the pH of the filler is adequate, and it is not the acidic environment that causes the crosslink density of the vulcanizates from the MBm-carbon black to decrease. As can be seen from the results in Tables 1 and 2, the MBm filler is 65% by mass resin, which probably causes the dilution of the vulcanization assembly and its effectiveness, as well as the delay in the action of accelerators. Also, the high tangent value of the mechanical loss angle for the minimum and maximum moment (tan ML and tan MH) obtained in the case of blends with MBm carbon black indicates low curing. Also, the softening effect of molten resin, which probably forms a separate phase in the composition, cannot be ruled out.

### 3.5. The results of the vulcanizates study and discussion

The properties of the of tested rubbers compounds with MBm filler changed in a similar way, so they were discussed together. However, the properties of MBm-containing vulcanizates differed significantly depending on the type of rubber, which is why they were discussed separately for each of the compound.

#### 3.5.1. The SBR vulcanizates properties

The results of testing the strength properties of SBR vulcanizates are given in Table 12. The abrasion resistance and density of SBR vulcanizates are given in Table 13, and Table 14 presents the results of the test of compression deformation, tear strength and

zatów. Natomiast w Tabeli 15 podano wyniki badania twardości wulkanizatów oraz ich zmiany w wyniku starzenia cieplnego.

hysteresis when compressing vulcanizates. Table 15 gives the results of the vulcanizates hardness test and their changes because of thermal ageing.

**Tabela 12.** Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów SBR  
**Table 12.** Tensile properties of SBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	SN3	SN5	SN7	SMBm
$TS_b$ [MPa]	21,9	22,4	23,3	4,6
$TS_b$ po starzeniu [MPa] $TS_b$ after ageing [MPa]	16,6	22,8	21,2	4,9
$\Delta TS_b$ [%]	-24	2	-9	7
$E_b$ [%]	277	360	413	648
$E_b$ po starzeniu [%] $E_b$ after ageing [%]	233	331	343	595
$\Delta E_b$ [%]	-16	-8	-17	-8
$S_{e\ 100\%}$ [MPa]	4,8	4,3	3,4	1,5
$S_{e\ 200\%}$ [MPa]	14,4	11,4	9,4	2,1
$S_{e\ 300\%}$ [MPa]		19,4	16,3	2,5
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	10	7	10	25

**Tabela 13.** Odporność na ścieranie i gęstość wulkanizatów SBR  
**Table 13.** The abrasion resistance and density of SBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	SN3	SN5	SN7	SMBm
Oznaczenie odporności na ścieranie za pomocą aparatu z obracającym się bębniem: Determination of abrasion resistance using a rotating drum machine:				
– względny ubytek objętości [mm <sup>3</sup> ] relative volume loss [mm <sup>3</sup> ]	101	125	137,2	331
– względny ubytek masy [mg] relative weight loss [mg]	116	144	159	354
Gęstość – metoda wagowa [g/cm <sup>3</sup> ] Density – weight method [g/cm <sup>3</sup> ]	1,15	1,15	1,16	1,07

**Tabela 14.** Odształcenie trwałe po ściskaniu, wytrzymałość na rozdzieranie oraz histereza przy ściskaniu wulkanizatów SBR  
**Table 14.** The compression set, tear strength, and compression hysteresis of SBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	SN3	SN5	SN7	SMBm
Odształcenie trwałe po ściskaniu [%] Compression set [%]	5,9	4,3	5	14,7
Rozdzierność kątowna [kN/m] Tear strenght [kN/m]	41,7	47,0	46,0	17,9
Histereza, obciążenie 2,0 [kN] Hysteresis, load 2,0 [kN]	21,3	19,5		
Histereza, obciążenie 1,2 [kN] Hysteresis, load 1,2 [kN]			20,6	22,3

**Tabela 15.** Twardość przed starzeniem i po starzeniu wulkanizatów SBR**Table 15.** Hardness before and after aging of SBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	SN3	SN5	SN7	SMBm
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore hardness A [°ShA]	67	67	63	56
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore hardness A after ageing [°ShA]	71	70	66	58
Twardość IRHD [°IRH] IRHD hardness [°IRH]	70	68	64	59
Twardość IRHD po starzeniu [°IRH] IRHD hardness after ageing [°IRH]	73	71	67	61

**Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów SBR**

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów SBR zazwyczaj wyraźnie zależy od aktywności napełniacza, a w tym przypadku wytrzymałości wulkanizatów zawierających sadze techniczne są prawie równe, a nawet wytrzymałość wulkanizatów z sadzą o największej powierzchni właściwej jest nieco mniejsza od wulkanizatów pozostałych sadz komercyjnych. Prawdopodobnie jest to efekt przypadkowy i wynika z ograniczonej liczby próbek użytych w badaniu. Natomiast wytrzymałość wulkanizatów z napełniaczem MBm jest wyraźnie niższa i wynosi zaledwie 4,6 MPa. Mimo znacznego wydłużenia przy zerwaniu 648%, niska wytrzymałość na zerwanie znacznie ogranicza obszar zastosowań wyłącznie do wyrobów przenoszących niewielkie obciążenia. Obniżona wytrzymałość wynika ze zbyt małej liczby wiązań poprzecznych między łańcuchami kauczuku. Po przyłożeniu obciążenia makrocząsteczki łatwo przesuwiają się względem siebie (duże wydłużenie), a następnie ulegają zerwaniu przy niskim naprężeniu. Poprzez zmianę zespołu wulkanizacyjnego tej mieszanki można będzie istotnie poprawić wytrzymałość na rozciąganie – świadczy o tym wyższa wytrzymałość po starzeniu wulkanizatu niż przed starzeniem. Jest to bowiem możliwe wtedy, gdy w czasie starzenia procesy sieciowania przeważają nad degradacją.

**Ścieralność i gęstość wulkanizatów SBR**

Odporność na ścieranie wulkanizatu SBR z napełniaczem MBm jest mała, uzyskane wartości zmiany objętości w wyniku ścierania są ok. trzykrotnie większe niż w przypadku wulkanizatów z sadzami komercyjnymi. Słaby wynik spowodowany jest prawdopodobnie również niedowulkanizowaniem mieszanki. Niska odporność wulkanizatów zawierających napełniacz MBm na ścieranie powoduje dalsze ograniczenie możliwości zastosowania tej mieszanki do produkcji – nie da się jej zastosować nawet na masywy oponowe o najniższych wymaganiach.

**Strength properties of SBR vulcanizates**

Tensile strength of SBR vulcanizates usually clearly depends on the filler activity, in this case the strength of vulcanizates containing technical carbon blacks are almost equal and even vulcanizates with the largest surface area carbon black have a strength slightly lower than the vulcanizates of the other commercial carbon blacks. This is probably an accidental effect and results from the limited number of samples used in the study. However, the strength of vulcanizates with a MBm filler is clearly lower and amounts to only 4.6 MPa. Despite the significant elongation at break of 648%, the low tensile strength considerably limits the area of application to only low-load products. The reduced strength results from too few cross-links between the rubber chains. After applying the load, the macromolecules are easily shifted relative to each other (high elongation) and then break at low stress. By changing the vulcanization pattern of this mixture, the tensile strength can be significantly improved – this is evidenced by the higher tensile strength of the vulcanizate than before the ageing. This is possible when, during ageing, the cross-linking processes prevails over the degradation.

**Abrasion resistance and density of SBR vulcanizates**

The abrasion resistance of SBR vulcanizate with MBm filler is low, the volume change values caused by abrasion are about three times higher than those of vulcanizates with commercial carbon blacks. The poor result is probably also caused by the fact that the mixture is not vulcanized. The poor resistance of vulcanizates containing MBm filler to abrasion further limits the possibility of using this blend for production – it cannot be used even for the lowest quality massive tires.

**Compression set, tear strength and hysteresis when compressing of SBR vulcanizates**

The vulcanizate containing MBm exhibits a large compression set – almost three times higher than

### **Odkształcenie trwałe po ścisaniu, wytrzymałość na rozdzieranie oraz histereza przy ścisaniu wulkanizatów SBR**

Wulkanizaty zawierające MBm wykazują duże odkształcenie trwałe po ścisaniu – prawie trzykrotnie większe od uzyskanych przy zastosowaniu sadz technicznych. Na zły wynik składa się kilka równoczesnych czynników: niski stopień usieciowania mieszanki, obecność fazy nieusieciowanej żywicy, która pod obciążeniem trwale się deformuje, nie można również wykluczyć dalszego sieciowania próbki podczas pomiaru, które utrwala deformację.

Znaczne odkształcenie trwałe wulkanizatów zawierających MBm nie powoduje dodatkowego ograniczenia możliwości zastosowania tej mieszanki, bo w jej możliwych aplikacjach ze względu na wcześniejsze ograniczenia nie ma to większego znaczenia. Natomiast niska wytrzymałość na rozdzieranie może nieco przeszkadzać w przypadku wykorzystania aplikacyjnego mieszanki napełnianej MBm. Histereza przy ścisaniu ma podobną (wysoką) wartość jak w przypadku sadz technicznych – do większości zastosowań korzystna jest niższa wartość, ale to dotyczy wyrobów pracujących w warunkach obciążeń dynamicznych. Jednak do tej grupy wyrobów ze względu na słabą wytrzymałość wulkanizatów mieszanka SBR zawierająca MBm się nie kwalifikuje.

### **Starzenie wulkanizatów SBR i twardość**

Zmiany twardości w wyniku starzenia cieplnego przebiegają w podobny sposób charakterystyczny dla wulkanizatów SBR, czyli twardość rośnie. Twardość wulkanizatów zawierających MBm jest o 5–7°ShA niższa od twardości wulkanizatów z sadzą N772. Korzystne jest, że w przypadku wulkanizatów z MBm wzrost twardości jest mniejszy niż w przypadku wulkanizatów z sadzami technicznymi. Następnym pozytywnym efektem zastosowania MBm jako napełniacza jest wzrost wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu z 4,6 MPa do 4,9 MPa. Wulkanizaty SBR z sadzami technicznymi wykazują na ogół spadek wytrzymałości. W tej serii badań potwierdza się ta prawidłowość z wyjątkiem wulkanizatów zawierających sadzę N550, w której też obserwowano niewielki wzrost wytrzymałości. Poprawa wytrzymałości na rozciąganie jest korzystnym efektem stosowania napełniacza MBm, ponieważ wyroby z jego wykorzystaniem mogą być dłużej eksploatowane.

### **Podsumowanie właściwości SBR**

Wprowadzenie napełniacza MBm do składu produkcyjnych mieszanek kauczukowych opartych na SBR jest możliwe, ale wymaga istotnych zmian w składzie kompozycji. Prawdopodobnie ilość MBm wprowadzanego do mieszanki należy zdecydowanie zmniejszyć. Z pewnością poprawie ulegnie przetwórstwo mieszanek, ale wydłuży się czas wulkanizacji. Można się także spodziewać poprawy odporności na starzenie cieplne wulkanizatów z sadzą MBm.

that obtained with the use of technical carbon black. A weak result consists of a pair of simultaneous factors: low degree of crosslinking of the mixture, presence of a non-crosslinked resin phase, which under the load is permanently deformed, and further cross-linking of the sample during the measurement that fixes the deformation cannot be ruled out.

Significant compression set of MBm-containing vulcanizates does not cause additional limitation of the possibility of using this mixture because in its possible applications it is of little importance because of earlier mentioned limitations. However, poor tearing strength may interfere with the use of an MBm-filled compound in some applications. The compression hysteresis has a similar (high) value as in the case of technical carbon blacks – for most of applications, a lower value is preferred, but this applies to products working under dynamic load conditions. However, this product group is not qualified for such applications due to its poor strength.

### **Ageing SBR vulcanizates and hardness**

Changes in hardness because of heat ageing proceed in a similar way characteristic of SBR vulcanizates, that is an increase in hardness. The hardness of MBm-containing vulcanizates is 5–7°ShA lower than the hardness of vulcanizates with N772 carbon black. It is preferred that in the case of MBm vulcanizates the increase in hardness is less than that found in vulcanizates with technical carbon blacks. Another positive effect of using MBm as a filler is the increase in tensile strength after ageing from 4.6 MPa to 4.9 MPa. SBR vulcanizates with technical carbon blacks generally show a decrease in strength. In this series of tests, this regularity is confirmed except for the vulcanizates containing the N550 carbon black, in which also a slight increase in strength was observed. The improvement of tensile strength is a beneficial effect of using the MBm filler because the lifetime of final product using it can be longer.

### **Summary of SBR properties**

The introduction of the MBm filler into the production of SBR-based rubber compounds is possible but requires significant changes in the composition of the compounds. Probably the amount of MBm introduced into the mixture should be significantly reduced. The processing of mixtures will certainly improve, but the vulcanization time will be longer. You can also expect an improvement in the resistance of vulcanizates with MBm carbon black to thermal ageing.

## **3.5.2. NBR vulcanizates properties**

The results of testing the NBR properties are given in Tables 16–19.

### 3.5.2. Wyniki badań właściwości wulkanizatów NBR

Wyniki badania właściwości wulkanizatów NBR tabelach podano w Tabelach 16–19.

#### Strength properties of NBR vulcanizates

Tensile strengths of NBR vulcanizates with technical carbon blacks are usually slightly lower than those obtained in this series of tests. The strength of the MBM-filled vulcanizate is much lower than that obtained for

**Tabela 16.** Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów NBR

**Table 16.** Tensile properties of NBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	NN3	NN5	NN7	NMBm
$TS_b$ [MPa]	31,0	26,8	27,9	11,2
$TS_b$ po starzeniu [MPa] $TS_b$ after ageing [MPa]	31,0	27,6	27,6	12,7
$\Delta TS_b$ [%]	0	3	-1	13
$E_b$ [%]	464	511	532	735
$E_b$ po starzeniu [%] $E_b$ after ageing [%]	445	491	489	680
$\Delta E_b$ [%]	-4	-4	-8	-7
$S_{e\ 100\%}$ [MPa]	3,6	3,4	2,8	1,5
$S_{e\ 200\%}$ [MPa]	9,3	8,8	6,6	2,2
$S_{e\ 300\%}$ [MPa]	17,4	15,8	13,1	4
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	10	13	15	25

**Tabela 17.** Ścieralność i gęstość wulkanizatów NBR

**Table 17.** The abrasion resistance and density of NBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	NN3	NN5	NN7	NMBm
Oznaczanie odporności na ścieranie za pomocą aparatu z obracającym się bębnem: Determination of abrasion resistance using a rotating drum machine:				
– względny ubytek objętości [mm <sup>3</sup> ] relative volume loss [mm <sup>3</sup> ]	95	106	108	134
– względny ubytek masy [mg] relative weight loss [mg]	110	125	126	149
Gęstość – metoda wagowa [g/cm <sup>3</sup> ] Density – weight method [g/cm <sup>3</sup> ]	1,16	1,18	1,17	1,11

**Tabela 18.** Odształcenie trwałe po ściskaniu, wytrzymałość na rozdieranie oraz histereza przy ściskaniu wulkanizatów NBR

**Table 18.** The compression set, tear strength, and compression hysteresis of NBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	NN3	NN5	NN7	NMBm
Odształcenie trwałe po ściskaniu [%] Compression set [%]	11,8	10,9	10,9	18,1
Rozdzierność kątowna [kN/m] Tear strenght [kN/m]	53,9	51,4	48,6	26,5
Histereza, obciążenie 2,0 [kN] Hysteresis, load 2,0 [kN]	30,2			
Histereza, obciążenie 1,2 [kN] Hysteresis, load 1,2 [kN]	31,6	25,1	26,3	25,2

**Tabela 19.** Twardość przed starzeniem i po starzeniu wulkanizatów NBR**Table 19.** Hardness before and after aging of NBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	NN3	NN5	NN7	NMBm
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore hardness A [°ShA]	69	65	64	55
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore hardness A after ageing [°ShA]	70	67	64	56
Twardość IRHD [°IRH] IRHD hardness [°IRH]	69	66	63	54
Twardości IRHD po starzeniu [°IRH] IRHD hardness after ageing [°IRH]	70	67	64	56

#### Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów NBR

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów NBR z sadzami technicznymi jest zazwyczaj trochę niższa niż uzyskana w tej serii badań. Wytrzymałość wulkanizatu z napełniaczem MBm jest dużo niższa niż uzyskana dla wulkanizatów z sadzami technicznymi, ale jest w zakresie akceptowalnym do bardzo dużej grupy wyrobów z NBR.

Korzystnym efektem zastosowania MBm jest wzrost wydłużenia przy zerwaniu. Mimo niewielkiego przyrostu momentu reometrycznego, a więc także obniżonej gęstości usieciowania, uzyskano niezłą wytrzymałość wulkanizatów. Prawdopodobnie żywica zawarta w sadzy MBm ma polarność zbliżoną do kauczuku NBR, co sprzyja jej adhezji do matrycy kauczukowej poprawiającej zdolność do przenoszenia obciążeń.

Podobnie jak dla wulkanizatów SBR zawierających MBm, w przypadku NBR również obserwuje się wzrost wytrzymałości po starzeniu i duże odkształcenie trwałe po zerwaniu. Analogicznie jak w przypadku wulkanizatów SBR, w trakcie starzenia przeważa dalsze sieciowanie nad degradacją. Mieszanka z sadzą MBm, nawet przy stosunkowo niewielkich modyfikacjach, może być, dzięki niskiej lepkości, stosowana na wiele wyrobów olejoodpornych, np. części obuwia roboczego, uszczelnień olejoodpornych nawet o skomplikowanych kształtach.

#### Ścieralność i gęstość wulkanizatów NBR

Odporność na ścieranie wulkanizatów zawierających napełniacz MBm jest nadspodziewanie dobra i tylko trochę gorsza od uzyskanej w przypadku zastosowania sadz technicznych. Ścieralność ok. 130 mm<sup>3</sup> jest na poziomie, który jest odpowiedni do znacznej grupy zastosowań, nawet uszczelnień ruchomych. Przy niskim stopniu usieciowania mierzonym przyrostem momentu reometrycznego, dobra odporność na ścieranie jest prawdopodobnie efektem wielu silnych oddziaływań żywicy zawartej w MBm z matrycą NBR. Lepsze usieciowanie, uzyskane np. poprzez wzmocnienie zespołu wulkanizacyjnego, może efekt ten jeszcze poprawić.

vulcanizates with technical carbon blacks but is within the acceptable range for a very large group of NBR products.

The beneficial effect of the use of MBm is the increase in elongation at break, despite the small increase in rheological torque, and so the reduced cross-link density has been achieved with a good resistance of vulcanizates. Probably the resin contained in the MBm black has a polarity similar to that of NBR rubber, which promotes its adhesion to the rubber matrix improving the load bearing capacity.

Similarly to MBm-filled SBR vulcanizates, in the case of NBR, an increase in strength after ageing and a large compression set are observed. As in the case of SBR vulcanizates, further ageing over degradation prevails during ageing. Compounds with MBm carbon black, even with relatively small modifications, can be used for many oil-resistant products, e.g. parts of working footwear, oil resistant seals even with complex shapes due to low viscosity.

#### Abrasion resistance and density of NBR vulcanizates

The abrasion resistance of vulcanizates containing the MBm filler is unexpectedly good and only slightly worse than that obtained with technical carbon blacks. Abrasion of approx. 130 mm<sup>3</sup> is satisfactory for a large group of applications, even for moving seals. With a low degree of crosslinking measured by the increase in rheostatic torque, good abrasion resistance is probably the result of many strong interactions of the resin contained in MBm with the NBR matrix. Better crosslinking obtained by, for example, strengthening the vulcanization system can even improve this effect.

#### Compression set, tear strength and hysteresis when compressing of NBR vulcanizates

The compression set of vulcanizates with a MBm filler is higher by approx. 80% than the results obtained in the case of vulcanizates with technical carbon blacks. By increasing the degree of crosslinking, you can probably

### **Odształcenie trwałe po ścisaniu, wytrzymałość na rozdzieranie oraz histereza przy ścisaniu wulkanizatów NBR**

Odształcenie trwałe po ścisaniu wulkanizatów z napełniaczem MBm jest większe o ok. 80% od wyników uzyskanych w przypadku wulkanizatów z sadzami technicznymi. Zwiększając stopień usieciowania, można prawdopodobnie poprawić ten parametr. Uzyskana wartość odształcenia trwałego – 18,1% jest wielkością nieodbiegającą istotnie od wymagań dla znacznej grupy wyrobów gumowych.

Nieco gorzej jest z odpornością na rozdzieranie, jest ona bowiem o ok. 50% niższa niż uzyskana w przypadku mieszanek zawierających sadze techniczne. Prawdopodobnie z tego powodu konieczna będzie korekta składu mieszanki przeznaczonej na płyty czy wyroby gumowe o cienkich ściankach.

Korzystna jest natomiast niższa wartość histerezy przy ścisaniu niż uzyskana dla wulkanizatu z sadzą N330. Wyroby zawierające MBm będą mieć niższe tłumienie przy eksploatacji w warunkach odształceń cyklicznych, a także niższy przyrost temperatury podczas pracy dynamicznej.

### **Starzenie wulkanizatów NBR i twardość**

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów NBR nieco wzrasta w wyniku starzenia wtedy, gdy napełniaczem w mieszance jest MBm. Wydłużenie przy zerwaniu nieco maleje, ale nadal jest duże. Twardość wulkanizatów zawierających napełniacz MBm jest niższa o ok. 10 °ShA od twardości wulkanizatów z sadzami komercyjnymi, ale zmienia się po starzeniu podobnie jak twardość badanych wulkanizatów.

### **Podsumowanie właściwości NBR**

Zastosowanie napełniacza MBm w produkcyjnych mieszankach NBR jest możliwe, zwłaszcza jako częściowy zamiennik sadzy technicznej. Dobre właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów NBR są wynikiem korzystnych oddziaływań polarnej matrycy kauczukowej z polarną żywicą zawartą w MBm. Mieszanki zawierające MBm mają dłuższy czas wulkanizacji niż mieszanki z sadzami komercyjnymi. Konieczna jest korekta zespołu wulkanizacyjnego w celu skrócenia czasu wulkanizacji i zwiększenia przyrostu momentu reometrycznego. Stosując MBm, uzyska się poprawę właściwości przerobowych, co jest szczególnie ważne w mieszankach z grupy NBR. Można spodziewać się też poprawy odporności na starzenie cieplne. Zastosowanie MBm nie powinno powodować pogorszenia odporności na działanie olejów.

improve this parameter. The obtained compression set value – 18.1% is a size that does not significantly differ from the requirements for a large group of rubber products.

Slightly worse is the resistance to tearing, because it is about 50% lower than obtained for technical carbon black. Probably for this reason, it will be necessary to adjust the composition of the mixture intended for boards or thin-walled rubber products.

It is advantageous, however, that the compression hysteresis value is lower than that obtained for the vulcanizate with N330 carbon black. Products containing MBm will have lower damping in operation under cyclic strain conditions, as well as lower temperature increase during dynamic operation.

### **Ageing of NBR vulcanizates and hardness**

The tensile strength of NBR vulcanizates slightly increases because of ageing when the filler in the compound is MBm. Elongation at break slightly decreases but is still large. The hardness of vulcanizates containing the MBm filler is about 10°ShA lower than the hardness of vulcanizates with commercial carbon blacks, but changes after ageing similarly to the hardness of the tested vulcanizates.

### **Summary of NBR properties**

The use of MBm filler in production of NBR compounds is possible, especially as a partial replacement for technical carbon black. Good strength properties of NBR vulcanizates are the result of favorable interactions of the polar rubber matrix with the polar resin contained in MBm. Compounds containing MBm have a longer vulcanization time than compounds with commercial carbon blacks. Correction of the vulcanization system to shorten the vulcanization time and increase the rheological torque gain is necessary. Using MBm will improve the processing properties, which is especially important in mixtures from the NBR group. You can also expect an improvement in resistance to thermal ageing. The use of MBm should not cause deterioration of resistance to oils.

## **3.5.3. EPDM rubber vulcanizates properties**

The results of testing the strength properties of EPDM vulcanizates are given in Table 20. The wear and density of EPDM vulcanizates is given in Table 21. Table 22 presents the results of: compression set, tear resistance and hysteresis during compression. And Table 23 contains the results of the vulcanizate hardness test and its changes because of thermal ageing.

### 3.5.3. Wyniki badań właściwości wulkanizatów kauczuku EPDM

Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów EPDM podano w Tabeli 20. Ścieralność i gęstość wulkanizatów EPDM podano w Tabeli 21. W Tabeli 22 przedstawiono wyniki: odkształcenia trwałego po ścisaniu, odporności na rozdzielanie oraz histerezy przy ścisaniu.

Natomiast w Tabeli 23 zawarto wyniki badania twardości wulkanizatów oraz jej zmiany w wyniku starzenia cieplnego.

#### Strength properties of EPDM vulcanizates

The vulcanizates of EPDM compounds containing MBm, similar to the vulcanizates of compounds with technical carbon blacks, contained 80 parts by weight of soot and 50 pts. wt. of oil. In mixtures with carbon blacks, part of the oil was adsorbed on the surface of the filler particles, whereas in the mixture with MBm, due to the presence of resin, the absorption is significantly reduced. The greater the actual content in the oil blend, the low degree of crosslinking ( $\Delta M = 2.42$  dNm only), incompatibility with the resin rubber contained in MBm caused that the tensile strength of the vulcanizate is small and only 2.7 MPa against approx. 20 MPa of vulcanizates

**Tabela 20.** Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów EPDM

**Table 20.** Tensile properties of EPDM vulcanizates

Właściwość/Parameter	EN3	EN5	EN7	EMBm
$TS_b$ [MPa]	20,4	19,6	19,7	2,7
$TS_b$ po starzeniu [MPa] $TS_b$ after ageing [MPa]	19,4	20,0	21,1	2,9
$\Delta TS_b$ [%]	-5	2	7	7
$E_b$ [%]	408	511	473	510
$E_b$ po starzeniu [%] $E_b$ after ageing [%]	355	475	426	527
$\Delta E_b$ [%]	-13	-7	-10	3
$S_{e 100\%}$ [MPa]	3,4	3,3	2,7	0,8
$S_{e 200\%}$ [MPa]	8,2	7,1	6,1	0,9
$S_{e 300\%}$ [MPa]	13,8	11,0	9,5	1,1
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	20	25	25	20

**Tabela 21.** Ścieralność i gęstość wulkanizatów EPDM.

**Table 21.** The abrasion resistance and density of EPDM vulcanizates.

Właściwość/Parameter	EN3	EN5	EN7	EMBm
Oznaczenie odporności na ścieranie za pomocą aparatu z obracającym się bębniem: Determination of abrasion resistance using a rotating drum machine: – względny ubytek objętości [mm <sup>3</sup> ] relative volume loss [mm <sup>3</sup> ] – względny ubytek masy [mg] relative weight loss [mg]	113 124	134 147	133 146	656 669
Gęstość – metoda wagowa [g/cm <sup>3</sup> ] Density – weight method [g/cm <sup>3</sup> ]	1,10	1,10	1,10	1,02

#### Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów EPDM

Wulkanizaty mieszanki EPDM zawierające MBm, podobnie jak wulkanizaty mieszanek z sadzami technicznymi, zawierały w składzie 80 cz. mas. sadzy i 50 cz. mas. oleju. W mieszankach z sadzami technicznymi część oleju była adsorbowana na powierzchni cząstek napełniacza, natomiast w mieszance z MBm, ze względu na obecność żywicy, absorpcja jest znacznie

containing technical carbon blacks. Although the strength of vulcanizates with MBm increases slightly after ageing, the possibilities of its use in EPDM mixtures are negligible.

#### Abrasion resistance and density of EPDM vulcanizates

EPDM vulcanizate containing MBm shows very poor abrasion resistance, the volume loss is over 600 mm<sup>3</sup>. Vulcanizates with technical carbon blacks



**Tabela 22.** Odształcenie trwałe po ściskaniu, wytrzymałość na rozdzieranie oraz histereza przy ściskaniu wulkanizatów EPDM  
**Table 22.** The compression set, tear strength, and compression hysteresis of EPDM vulcanizates

Właściwość/Parameter	EN3	EN5	EN7	EMBm
Odształcenie trwałe po ściskaniu [%] Compression set [%]	10,6	9,6	8,7	12,8
Rozdzierność kątowa [kN/m] Tear strenght [kN/m]	46,3	45,3	39,5	10,7
Histereza, obciążenie 2,0 [kN] Hysteresis, load 2,0 [kN]	24	19,6		
Histereza, obciążenie 1,2 [kN] Hysteresis, load 1,2 [kN]			13,8	17,8

**Tabela 23.** Twardość przed starzeniem i po starzeniu wulkanizatów EPDM  
**Table 23.** Hardness before and after aging of EPDM vulcanizates

Właściwość/Parameter	EN3	EN5	EN7	EMBm
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore hardness A [°ShA]	68	67	62	58
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore hardness A after ageing [°ShA]	69	67	62	57
Twardość IRHD [°IRH] IRHD hardness [°IRH]	73	71	66	64
Twardości IRHD po starzeniu [°IRH] IRHD hardness after ageing [°IRH]	73	70	65	63

ograniczona. Wynikająca stąd większa faktyczna zawartość w mieszance oleju, mały stopień usieciowania ( $\Delta M$  tylko 2,42 dNm), niekompatybilność żywicy zawartej w MBm z kauczukiem spowodowały, że wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu jest mała i wynosi tylko 2,7 MPa wobec ok. 20 MPa wulkanizatów zawierających sadze techniczne. Mimo że po starzeniu wytrzymałość wulkanizatów z MBm trochę wzrasta, to możliwości jego zastosowania w mieszankach EPDM są znikome.

#### Ścieralność i gęstość wulkanizatów EPDM

Wulkanizat EPDM zawierający MBm wykazuje bardzo słabą odporność na ścieranie, ubytek objętości wynosi ponad 600 mm<sup>3</sup>. Wulkanizaty z sadzami technicznymi osiągają wartości od 113 do 133 mm<sup>3</sup>. Różnica jest ogromna, tak słaba odporność na ścieranie dodatkowo bardzo utrudnia znalezienie zastosowania.

#### Odształcenie trwałe po ściskaniu, wytrzymałość na rozdzieranie oraz histereza przy ściskaniu wulkanizatów EPDM

Odształcenie trwałe wulkanizatu z MBm jest tylko trochę większe od wartości odształcenia uzyskanych w wulkanizatach z sadzami technicznymi, natomiast wytrzymałość na rozdzieranie jest znacznie gorsza. Histereza przy ściskaniu wulkanizatów z napełniaczem MBm jest mniejsza niż w przypadku sadz technicznych, stanowi to zaletę w większości aplikacji wyrobów gumowych. Jednak wcześniej opisane wady wulkanizatów zawierających MBm przesadzają o nikłej możliwości zastosowania go jako napełniacza mieszanek EPDM.

reach values from 113 to 133 mm<sup>3</sup>. The difference is huge, so poor abrasion resistance makes it very difficult to find applications.

#### Compression set, tear strength and hysteresis when compressing EPDM vulcanizates.

The compression set of the vulcanizate with MBm is only slightly greater than the deformation values obtained in vulcanizates with technical carbon blacks, while the tear strength is much worse. Hysteresis when compressing vulcanizates with a MBm filler is lower than in the case of technical carbon black, which is an advantage in most applications of rubber products. However, the previously described disadvantages of MBm-containing vulcanizates determine the low possibility of using this filler in EPDM compounds.

#### Ageing EPDM vulcanizates and hardness

As with SBR and NBR vulcanizates, the strength of EPDM vulcanizates with MBm carbon black is improved after ageing. In the case of EPDM vulcanizates, also the elongation after breakage after ageing is greater than before ageing. The improvement in ageing properties indicates the non-vulcanization of MBm containing EPDM compounds. In the ageing process, cross-linking processes are probably predominant, and then more segments of the rubber-containing macromolecules are transferred, which also leads to an increase in elongation at break.

The hardness of vulcanizates with a MBm filler is lower by about 4°ShA and 2°IRH from the hardness

### Starzenie wulkanizatów i twardość

Podobnie jak w przypadku wulkanizatów SBR i NBR, poprawia się wytrzymałość po starzeniu wulkanizatów EPDM z sadzą MBm. W przypadku wulkanizatów EPDM również wydłużenie po zerwaniu po starzeniu jest większe niż przed starzeniem. Poprawa właściwości po starzeniu wskazuje na niedowulkanizowanie mieszanek EPDM zawierających MBm. W trakcie starzenia dominują prawdopodobnie procesy sieciowania, powstaje wówczas więcej segmentów makrocząsteczek kauczuku przenoszących naprężenia, co również prowadzi do wzrostu wydłużenia przy zerwaniu.

Twardość wulkanizatów z napełniaczem MBm jest niższa o około 4°ShA i 2°IRH od twardości wulkanizatów z sadzą N 772. Zmiany twardości w wyniku starzenia są niewielkie, zarówno dla wulkanizatów z sadzami technicznymi, jak i z MBm.

### Podsumowanie właściwości EPDM

Zastosowanie MBm w mieszankach EPDM jako napełniacza jest niecelowe, nie uzyskuje się żadnej poprawy właściwości z wyjątkiem histerezy przy ścisaniu. Natomiast jest możliwe zastosowanie tego materiału uzyskanego z poeksploatacyjnych tonerów jako plastifikator mieszanek EPDM jednak przy znacznie mniejszym dozowaniu, w zakresie 5–10 cz. mas. Efekt zmiany lepkości po wprowadzeniu MBm do mieszanek EPDM był znacznie większy niż dla mieszanek NBR i SBR.

## 4. Podsumowanie

Przedstawiono właściwości odzyskanego na drodze recyklingu tonera stosowanego w drukarkach laserowych oraz właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuku SBR, NBR i EPDM zawierających toner w roli napełniacza. W celu porównania właściwości mieszanek i wulkanizatów wykonano analogiczne mieszanki zawierające sadze techniczne N330, N550 oraz N772. Uzyskane wyniki oceniono ze względu na możliwości aplikacji recyklingowego tonera jako napełniacza w wyrobach gumowych.

Zastosowanie odzyskanego toneru jako napełniacza w mieszankach kauczuków niepolarnych, których przykładem jest EPDM nie jest celowe, jednakże użyty w mniejszych ilościach może on być skutecznym plastifikatorem mieszanek EPDM oraz prawdopodobnie innych kauczuków.

Stwierdzono możliwość zastosowania toneru jako napełniacza w mieszankach NBR i prawdopodobnie innych kauczuków polarnych. W mieszankach NBR uzyskuje się poprawę właściwości przerobowych oraz odporności na starzenie cieplne wulkanizatów. Korygując skład mieszanek, można zapewne uzyskać poprawę właściwości mechanicznych.

W przypadku oferowania komercyjnego sadzy MBm ważne jest zapewnienie stabilności i powtarzalności jej składu i parametrów, w tym pH.

of vulcanizates with N 772 carbon black. Changes in hardness due to ageing are small in both technical carbon black and MBm vulcanizates.

### Summary of EPDM properties

The use of MBm in EPDM compounds as a filler is pointless because of no improvement in properties is achieved except compression hysteresis. However, it is possible to use this material obtained from post-operational toners as a plasticizer of EPDM compounds, but with much less dosing, in the range of 5–10 parts of mass. The effect of viscosity change after the introduction of MBm into EPDM compounds was the largest.

## 4. Summary

The properties of recycled toner used in laser printers and properties of compounds and vulcanizates of SBR, NBR and EPDM rubber containing toner as filler are presented. To compare the properties of rubber compounds and vulcanizates, analogous mixtures containing technical grade N330, N550 and N772 were made. Obtained results were evaluated because of the possibility of recycling toner as a filler in rubber products.

The use of recovered toner as a filler in non-polar rubber compounds, an example of which is EPDM is pointless, but used in smaller amounts can be an effective plasticizer for EPDM compounds and probably other rubbers.

It has been possible to use toner as a filler in NBR mixtures because it improves processing properties or resistance to thermal ageing of vulcanizates. By correcting the composition of the compounds, their mechanical properties could be probably improved.

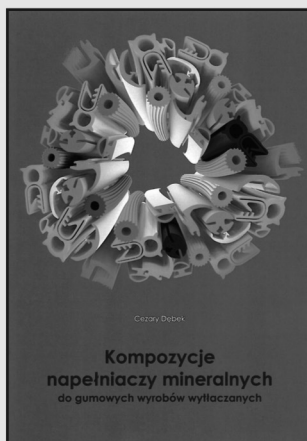
In the case of commercial MBm soot it is important to ensure stability and repeatability of its composition and parameters, including pH.

## Literatura/Literature

1. Yordanova D., Angelova S., Dombalov I., "Utilisation Options for Waste Toner Powder", *Journal of Environmental Science*, 2014, **3**, 2.
2. Albrecht V., Janke A., Nemeth E., Spange S., Schubert G., Simon F., "Some aspects of the polymers electrostatic charging effects", *Journal of Electrostatics*, 2009, **67**, 7.
3. Żenkiewicz M., Żuk T., "Fizyczne podstawy tryboelektryzacji i rozdzielania elektrostatycznego tworzyw polimerowych", *Polimery*, 2014, 59, 4, 314.
4. Vines R., Lamphere L.L., Laffler D.L., Hardin J.T., "Thermal agglomeration of toner in laser cartridges to aid recycling", US 8644727 B2 (US20130058680).
5. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., „Poradnik. Recykling zużytych opon samochodowych”, Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL” w Piastowie, Piastów 2005, ISBN: 83-917671-1-6.
6. Ostaszewska U., Dębek C., Magryta J., „Piroliza zużytych wyrobów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego”, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014, ISBN: 978-83-63555-42-9.
7. Dębek C., Stepkowski R., Magryta J., Kondlewski T., „Analiza i zastosowanie stałych produktów niskociśnieniowej pirolizy całych opon samochodowych”, *Elastomery*, 2009, **13**, 1, 24.
8. De S.K., J.R. White (red.), „Poradnik Technologa Gumy”, przekład z języka angielskiego: Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów 2003, ISBN: 83-917671-0-8.
9. Magryta J., Dębek C., Potocki K., Makuła K., „Napełniacze węglowe we wzmocnianiu elastomerów”, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów, ISBN: 83-917671-2-4.
10. Dębek C., Pyskło L., „Substancje pomocnicze poprawiające właściwości przerobowe mieszanek kauczukowych”, *Elastomery*, 2006, **10**, 4, 24.
11. Dębek C., „Kompozycje napełniaczy mineralnych do gumowych wyrobów wytłaczanych”, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014, ISBN 978-83-63555-30-6.

Instytut IMPIB oferuje monografię autorstwa Cezarego Dębka pt.:

### „Kompozycje napełniaczy mineralnych do gumowych wyrobów wytłaczanych”



Monografia kierowana jest do szerokiego grona odbiorców: specjalistów zajmujących się technologią gumy, zwłaszcza projektowaniem i modyfikowaniem mieszanek kauczukowych, a także do studentów i nauczycieli akademickich kierunków technicznych związanych ze technologią elastomerów.

W pracy przedstawiono napełniacze mineralne powszechnie używane w przemyśle gumowym: krzemionkę, kaolin, talk, kredę, węgiel magnezu, siarczan baru i inne. Szczególną uwagę poświęcono minerałom będącym potencjalnymi, nowymi surowcami w technologii gumy: sepiolit, pirofilit i montmorylonit.

Na podstawie wymienionych minerałów opracowano nowe napełniacze (kompozycje napełniaczy). Zastosowanie tych napełniaczy pozwala na poprawę aspektów technologicznych otrzymywania mieszanek kauczukowych, ich reologii w połączeniu z zachowaniem bądź poprawą właściwości fizykochemicznych wulkanizatów, szczególnie otrzymywanych na drodze wytłaczania, w porównaniu z mieszankami zawierającymi tradycyjne napełniacze, zwłaszcza krzemionkę.

Cena jednego egzemplarza 40 zł + VAT 5% (do ceny zostaną dołączone koszty wysyłki).

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Elastomerów i Technologii Gumy; 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail: u.pawlowska@impiib.pl, fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289