

Cezary Dębek

Powtarzalność właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego zawierających niezależne próby sadzy popirolitycznej otrzymanej w wyniku pirolizy opon

W artykule przedstawiono wyniki badań powtarzalności właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego zawierających niezależne próby sadzy popirolitycznej. Dla porównania zbadano analogiczne mieszanki i wulkanizaty zawierające sadze techniczne N550, N772 oraz kaolin. Stwierdzono, że sadza popirolityczna nadaje mieszankom wysoką lepkość Mooneya. Uzyskane wartości lepkości dla trzech prób sadzy są powtarzalne, mieszczą się w zakresie $\pm 5\%$. Mieszanki z próbami sadzy popirolitycznej mają wartości czasu optimum wulkanizacji (t_{90}) zbliżone do wartości t_{90} mieszanek zawierających sadze techniczne. Rozrzut wartości t_{90} jest większy i wynosi $\pm 14\%$. Stwierdzono, że im więcej związków siarki i cynku zawiera sadza popirolityczna, tym większa jest szybkość wulkanizacji. Poszczególne próby sadzy popirolitycznej nadają wulkanizatom SBR powtarzalną i wysoką twardość, równą wulkanizatowi z sadzą aktywną N550 i dużo wyższą niż twardość wulkanizatu zawierającego sadzę N772 czy kaolin. Wartości wytrzymałości na zerwanie (TS_b) wulkanizatów z próbami sadzy popirolitycznej są również powtarzalne, jednakże znacznie niższe niż uzyskane dla wulkanizatu z sadzą N550 i N772. Podobnie odporność na ścieranie wulkanizatów z próbami sadzy popirolitycznej osiąga zbliżone wartości, ale jest wyraźnie mniejsza niż wulkanizatów z sadzą N550, N772, jednak większa niż wulkanizatów z kaolinem.

Sadza popirolityczna ma niekorzystne cechy, które osłabiają możliwy efekt wzmacniający wynikający z dość wysokiej wartości liczby jodowej (ok. 50 g/kg). Mogą nimi być: obecność znacznej ilości części mineralnych, niedostateczne rozdrobnienie cząstek sadzy, zmieniona struktura powierzchni cząstek pierwotnych sadzy czy obecność ciężkich olejów popirolitycznych i oligomerycznych substancji kauczukowych wynikających z procesu pirolizy.

Słowa kluczowe: recykling, sadza popirolityczna, napełniacz, mieszanki kauczukowe, wulkanizat, guma, kauczuk butadienowo-styrenowy.

Instytut Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników w Toruniu,
Oddział 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.



Repeatability of properties of compounds and vulcanizates of styrene-butadiene rubber containing pyrolytic carbon black obtained by pyrolysis of tyres

The paper presents the results of studies on the repeatability of properties of compounds and vulcanizates of styrene-butadiene rubber containing independent samples of pyrolytic carbon black. For comparison, analogous compounds and vulcanizates containing technical carbon black N550, N772 and kaolin were examined.

It was found that pyrolytic carbon black gives the compounds high Mooney viscosity. The obtained viscosity values for the three carbon black tests are repeatable, within the range of $\pm 5\%$. Compounds with pyrolytic carbon black samples have optimum vulcanization time (t_{90}) values similar to those of compounds containing technical carbon black. The dispersion of the t_{90} values is greater and is $\pm 14\%$. It was found that the more sulphur and zinc compounds containing pyrolytic carbon black, the higher the rate of vulcanization.

Individual samples of pyrolytic carbon black give SBR vulcanizates a high and reproducible hardness equal to that of carbon black vulcanizate N550 and much higher than that of carbon black vulcanizate N772 or kaolin. Tensile strength at break (TS_b) values of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples are also repeatable, but much lower than those obtained for carbon black vulcanizate N550 and N772. Similarly, the abrasion resistance of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples reaches similar values, but is significantly lower than that of vulcanizates with carbon black N550, N772, but higher than that of vulcanizates with kaolin.

Pyrolytic carbon black has unfavourable features which weaken the possible amplifying effect resulting from the relatively high iodine value (approx. 50 g/kg). These can be: the presence of a significant amount of mineral parts, insufficient fineness of carbon black particles, altered surface structure of primary carbon black particles or the presence of heavy pyrolytic oils and oligomeric rubber substances resulting from pyrolysis process.

Key words: recycling, pyrolytic carbon black, filler, rubber compounds, vulcanizate, rubber, styrene-butadiene rubber.

1. Wprowadzenie

Napełniacze są rozdrobnionymi ciałami stałymi wprowadzanymi do mieszanki kauczukowej głównie w celu nadania mieszankom i wulkanizatom odpowiednich właściwości reologicznych, fizycznych i mechanicznych, a także w wielu przypadkach obniżenia ceny wyrobów gumowych. Ze względu na ich wpływ na twardość, właściwości wytrzymałościowe gumy oraz jej odporność na ścieranie, napełniacze dzieli się zwyczajowo na trzy grupy: aktywne (wzmacniające), półaktywne oraz nieaktywne.

Podstawowymi napełniaczami stosowanymi w przemyśle gumowym są sadze techniczne. Sadza jest zbudowana z tzw. cząstek pierwotnych, te zaś składają się z płaskich mikrokryształitów o strukturze podobnej do struktury grafitu. Kuliste cząstki pierwotne połączone ze sobą mostkami mikrokryształitów tworzą skupiska zwane agregatami, które następnie mogą łączyć się w większe struktury, tzw. aglomeraty. Aglomeraty są nietrwałe mechanicznie i w warunkach sporządzania mieszanek kauczukowych mogą być rozbite do poziomu agregatów.

1. Introduction

Fillers are crushed solids introduced into the rubber compound mainly in order to give the compounds and vulcanizates appropriate rheological, physical and mechanical properties, as well as in many cases to reduce the price of rubber products. Due to their influence on hardness, strength properties of rubber and its abrasion resistance, fillers are usually divided into three groups: active (reinforcing), semi-active and inactive.

The basic fillers used in the rubber industry are technical carbon blacks. Carbon black is made up of so-called primary particles and these consist of flat microcrystallites with a structure similar to that of graphite. Spherical primary particles connected with each other by microcrystallite bridges form clusters called aggregates, which can then join into larger structures, called agglomerates. Agglomerates are mechanically unstable and can be broken down to the level of aggregates in rubber compounds.

The physical properties of rubber compounds and vulcanizates are essentially influenced by the carbon

Zasadniczy wpływ na właściwości fizyczne mieszanek kauczukowych i wulkanizatów ma powierzchnia właściwa i struktura sadzy. Powierzchnia właściwa wynika z wielkości cząstek pierwotnych sadzy. Struktura sadzy jest pojęciem odnoszącym się do liczby cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu oraz do nieregularności kształtu agregatu. W sadzy o niskiej strukturze liczba cząstek pierwotnych wchodzących w skład agregatu wynosi około 30, natomiast w przypadku sadzy o wysokiej strukturze liczba cząstek pierwotnych może być większa od 200. Wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej sadzy rośnie wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie oraz twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, maleje natomiast wydłużenie przy zerwaniu. W przypadku wzrostu struktury sadzy zwiększa się twardość i odporność na ścieranie wulkanizatów, natomiast maleje wydłużenie przy zerwaniu i często również wytrzymałość na rozdieranie. Powierzchnię sadzy określa się m.in. wartością tzw. liczby jodowej, natomiast strukturę za pomocą wartości adsorpcji ftalanu dibutyłu (liczba DBP). Pozostałymi najczęściej stosowanymi parametrami charakteryzującymi sadze techniczne są wartości: transmitancji ekstraktu toluenowego, pH dyspersji wodnej, zawartości wilgoci, zanieczyszczeń mineralnych, gęstości nasypowej, pozostałości po przesiewie na sitach 0,045 i 0,500 mm [1–4].

Najbardziej rozpowszechnioną metodą utylizacji opon i innego złomu gumowego jest spalanie. Ze względu jednak na ograniczenia spalania wynikające z dyrektywy [5], są rozwijane inne kierunki zagospodarowania tego odpadu, szczególnie obejmujące recykling produktowy czy surowcowy.

Jedną z alternatywnych metod zagospodarowania zużytych opon i innego odpadu gumowego jest ich piroliza. Jest to proces termicznego rozkładu substancji organicznych, w przypadku gumy – makrocząsteczek usieciowanego kauczuku, bez dostępu tlenu ani substancji utleniających. W wyniku pirolizy opon powstają cztery produkty: gaz i olej popirolityczny tworzące się w wyniku krakingu makrocząsteczek i innych substancji organicznych, stal pochodząca z kordu i drutówki oraz sadza popirolityczna.

Sadza popirolityczna powstaje w ilości około 35% mas., jeśli pirolizie poddaje się wsad oponowy, w zależności również od parametrów procesu. Jest to w zasadzie termicznie zmodyfikowana, zanieczyszczona składnikami mineralnymi (stanowiącymi popiół po spalaniu), olejem i substancjami żywicznymi, drobinami stali oraz związkami siarki odzyskana sadza techniczna, która jest składnikiem mieszanek kauczukowych stosowanych do produkcji opon (czy innych wyrobów gumowych). W zależności od techniki procesu ma postać brył lub proszku o małej wytrzymałości mechanicznej, ulega łatwo dezintegracji. Zawiera zwykle 15–25% zanieczyszczeń mineralnych, które pochodzą ze składników mieszanek kauczukowych: tlenku cynku, kaolinu, krzemionki, kredy

black specific surface area and structure. The specific surface area results from the size of the primary particles of carbon black. Structure it is a term referring to the number of primary particles in the aggregate and to irregularities in the shape of the aggregate. In carbon black with a low structure, the number of primary particles in the aggregate is about 30, while in the case of carbon black with a high structure, the number of primary particles may be greater than 200. As the specific surface area of carbon black increases, the tensile and tear strength, hardness and abrasion resistance of vulcanizates increases, while the elongation at break decreases. As the structure of carbon black increases, the hardness and wear resistance of vulcanizates increases, while the elongation at break and often also the tear strength decreases. The carbon black surface is determined, among others, by the value of the so-called iodine number, while the structure is determined by the adsorption value of dibutyl phthalate (DBP number). The other most frequently used parameters characterizing technical carbon black are: transmittance of toluene extract, pH of aqueous dispersion, moisture content, mineral impurities, bulk density, residues from sieving on sieves 0.045 and 0.500 mm [1–4].

The most common method of disposal of tyres and other rubber scrap is incineration. However, due to the limitations resulting from the directive [5], other ways of waste management are being developed, especially with regard to product or raw material recycling.

One of the alternative methods of managing used tyres and other rubber waste is their pyrolysis. It is a process of thermal decomposition of organic substances – in the case of rubber, macromolecules of cross-linked rubber – without access of oxygen or oxidizing substances. The pyrolysis of tyres produces four products: gas and pyrolytic oil formed by cracking macromolecules and other organic substances, steel from corduroy and wire, and carbon black from pyrolysis.

When the tyre charge is pyrolysed, carbon black is produced in the amount of about 35 wt.%, depending on the parameters of the process. It is basically thermally modified, contaminated with mineral components (constituting ash after combustion), oil and resinous substances, steel particles and sulphur compounds, recovered carbon black, which is a component of rubber compounds used in the production of tyres (or other rubber products). Depending on the process technique, it is in the form of lumps or powders with low mechanical strength and is easily disintegrated. It usually contains 15–25% of mineral impurities, which come from components of rubber compounds: zinc oxide, kaolin, silica, chalk and external impurities (sand). In addition, it usually contains less than a few percent volatile substances (oils) and a small amount of oligomeric substances (degraded rubber chains), as well as a bit of moisture. If the process was carried out

oraz zanieczyszczeń zewnętrznych (piach). Oprócz tego zwykle zawiera poniżej kilku procent substancji lotnych (olejów) oraz niewielką ilość substancji oligomerycznych (zdegradowane łańcuchy kauczuków), a także odrobinę wilgoci. Jeśli proces był prowadzony w zbyt niskiej temperaturze lub zakończony przedwcześnie może zawierać nawet 25% mas. substancji lotnych i do 10% mas. substancji żywicznych. Po prawidłowo przeprowadzonej pirolizie sadza popirolityczna nie powinna zawierać więcej niż 5% mas. związków organicznych a poniżej 2% mas. wilgoci. Wartość opałowa sadzy popirolitycznej wynosi 25–30 MJ/kg, stąd jej najpowszechniejszym zastosowaniem jest otrzymywanie paliwa stałego – brykietów czy bezpośrednie spalanie w piecach pyłowych.

Sadza popirolityczna w porównaniu do sadz technicznych stosowanych w przemyśle gumowym ma zmienioną budowę powierzchni cząstek. Jest bardzo zanieczyszczona, zawiera zaadsorbowane węglowodory oraz znaczne ilości związków mineralnych. Jednakże po usunięciu resztek kordu stalowego, zmieleniu, przesianiu i obniżeniu zawartości zanieczyszczeń lotnych i stałych oraz normalizacji właściwości może być wykorzystywana w przemyśle gumowym jako napełniacz typu sadzy technicznej, zwłaszcza do wyrobów masywnych (niższa cena sadzy popirolitycznej niż sadzy technicznej) o mniejszych wymaganiach mechanicznych [4, 6–10].

Z punktu widzenia zastosowania w przemyśle, ważną rolę odgrywa powtarzalność właściwości sadzy popirolitycznej otrzymanej w procesach przemysłowych. W publikacji [4] przedstawiono parametry sadzy popirolitycznej, uzyskanej w instalacji przemysłowej pracującej w trybie wsadowym. Zbadano próbki sadzy popirolitycznej z trzech niezależnych procesów prowadzonych w jednakowy sposób, oceniono rozrzut właściwości. Stwierdzono, że analizowane próby sadzy popirolitycznej nie wykazują istotnego rozrzutu właściwości w parametrach strukturalnych, tj. w wartościach liczby jodowej i liczby DBP. Rozrzut uzyskanych wartości nie przekracza dopuszczalnego dla sadz technicznych. Średnia wartość liczby jodowej sadzy popirolitycznej jest zbliżona do wartości dla sadzy N550, natomiast średnia wartość liczby DBP jest zbliżona do wartości dla sadzy N772.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu trzech prób sadzy popirolitycznej na powtarzalność właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Wyniki porównano do mieszanek i wulkanizatów SBR zawierających sadze techniczne N550 i N772 oraz kaolin. Próby sadzy popirolitycznej uzyskano w skali technicznej, w wyniku pirolizy opon i niewielkiej zawartości innego złomu gumowego. Niezależne od siebie procesy były prowadzone w reaktorze obrotowym o nominalnej ilości wsadu 10 Mg, w łagodnych warunkach temperatury – do 400°C, pod ciśnieniem normalnym.

at too low temperature or terminated prematurely, it may contain as much as 25 wt.% of volatile substances and up to 10 wt.% of resinous substances. After pyrolysis, the carbon black should not contain more than 5 wt.% of organic compounds and less than 2 wt.% of moisture. The calorific value of pyrolytic coal is 25–30 MJ/kg, hence its most common application is to obtain solid fuel – briquettes or direct combustion in dust kilns.

Pyrolytic carbon black has a changed surface structure of particles compared to technical carbon black used in the rubber industry. It is very polluted, contains adsorbed hydrocarbons and significant amounts of mineral compounds. However, after removing the remains of steel cord, grinding, sieving and lowering the content of volatile and solid impurities and normalization of properties, it can be used in the rubber industry as a filler of technical carbon black type, especially for bulk products (lower price of pyrolytic carbon black than technical carbon black) with lower mechanical requirements [4, 6–10].

From the point of view of industrial use, the repeatability of the properties of pyrolytic carbon black obtained in industrial processes plays an important role. The publication [4] presents the parameters of pyrolytic carbon black obtained in an industrial installation operating in batch mode. Samples of pyrolytic carbon black from three independent processes carried out in the same way were investigated and the dispersion of properties was evaluated. It was found that the analyzed samples of pyrolytic carbon black did not show significant dispersion of properties in structural parameters, i.e. iodine number and DBP number. The dispersion of the obtained values does not exceed the acceptable for technical carbon black. The mean value of iodine value of pyrolytic carbon black is close to that of N550 carbon black, while the mean value of DBP number is close to that of N772 carbon black.

This paper presents the results of studies on the effect of three samples of pyrolytic carbon black on the repeatability of properties of blends and vulcanizates of styrene-butadiene rubber (SBR). The results were compared to compounds and vulcanizates of SBR containing N550 and N772 technical carbon blacks, and kaolin. Pyrolytic carbon black samples were obtained on a technical scale as a result of pyrolysis of tyres and a small content of other rubber scrap. Independent processes were carried out in a rotary reactor with a nominal charge of 10 Mg, under mild temperature conditions – up to 400°C, at normal pressure.

2. Część doświadczalna

2.1. Zastosowane materiały

- kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), Ker 1500, Synthos Rubbers;
- sadze techniczne Corax N550, N772, Orion Engineered Carbons;
- *N*-cykloheksylo-2-benzotiazolo-sulfenoamid (CBS, Vulkacit CZ/EG-C o zawartości 80% CBS), Brenntag;
- siarka mielona, olejowana 2,5%, Grupa Azoty Kopalnie i Zakłady Chemiczne Siarki „Siarkopol” S.A.;
- kwas stearynowy, Brenntag Polska Sp. z o.o.;
- kaolin mielony, Surmin-Kaolin S.A.;
- tlenek cynku gat. I, Huta „Oława” oddział ZM Silesia S.A.;
- sadze popirolityczne uzyskane w przemysłowej instalacji periodycznej, niskociśnieniowej pirolizy opon oraz niewielkiej zawartości innego złomu gumowego: CBp1, CBp2, CBp3. Właściwości prób sadzy popirolitycznej opisano dokładnie w pracy [4]. Przed zastosowaniem w mieszankach kauczukowych próby sadzy popirolitycznej zostały zmielone w młynku udarowym Retsch ZM200 i przesiane przez sito o oczkach 0,045 mm.

2.2. Skład i sposób otrzymywania mieszanek kauczukowych oraz wulkanizatów

W celu oceny wpływu prób sadzy popirolitycznej na właściwości mieszanek i wulkanizatów oraz rozrzutu wartości badanych parametrów wykonano mieszanki wg normy ASTM D 3191-02 (*Standard Test Methods for Carbon Black in SBR (Styrene-Butadiene-Rubber)-Recipe and Evaluation Procedures*) dotyczącej badania właściwości kauczuku SBR. Badania opublikowane w [4] wykazały, że średnia wartość liczby jodowej sadzy popirolitycznej (50 g/kg) jest zbliżona do wartości dla sadzy N550 (43 g/kg), natomiast średnia wartość liczby DBP (73 g/kg) jest bliska wartości dla sadzy N772 (65 g/kg). Dlatego w celach porównawczych wykonano analogiczne mieszanki zawierające sadze techniczne N550, N772. Mieszanki i wulkanizaty porównano również z najpowszechniejszym napełniaczem mineralnym – kaolinem. Skład mieszanek podano w tabeli 1.

Mieszanki wykonano za pomocą laboratoryjnej mieszarki zamkniętej (minimikser Brabender) o pojemności komory 56 cm³ oraz dwuwalcarki laboratoryjnej o walcach średnicy 100 mm i szerokości 200 mm wg procedury podanej w normie ASTM D3191-02 (metoda B). Wszystkie mieszanki były wykonane z tej samej partii kauczuku.

Mieszanki kauczukowe wulkanizowano w prasie laboratoryjnej, w temp. 145°C. Płytki do badań

2. Experimental part

2.1. Materials

- Ker 1500 styrene-butadiene rubber (SBR), Synthos Rubbers;
- Corax N550, N772 technical carbon black, Orion Engineered Carbons;
- *N*-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenoamide (CBS, CZ/EG-C Vulkacit with 80% CBS), Brenntag;
- ground sulphur, oiled 2.5%, Grupa Azoty Kopalnie i Zakłady Chemiczne Siarki „Siarkopol” S.A.;
- stearic acid, Brenntag Polska Sp. z o.o.;
- kaolin, grounded, Surmin-Kaolin S.A.;
- zinc oxide grade I, Huta Oława oddział ZM Silesia S.A.;
- pyrolytic carbon blacks obtained in an industrial installation of periodical, low-pressure pyrolysis of tyres and a small content of other rubber scrap: CBp1, CBp2, CBp3. Properties of pyrolytic carbon black samples are described in detail in the paper [4]. Before application in rubber compounds, the tests of pyrolytic carbon black were ground in the Retsch ZM200 impact mill and sieved through a 0.045 mm sieve.

2.2. Composition and preparation of rubber blends and vulcanizates

In order to evaluate the influence of the pyrolytic carbon black samples on the properties of compounds and vulcanizates containing it and the dispersion of the values of the tested parameters, the blends were made according to ASTM D 3191-02 (Standard Test Methods for Carbon Black in SBR (Styrene-Butadiene-Rubber)-Recipe and Evaluation Procedures) standard for testing the properties of SBR rubber. The studies published in [4] showed that the mean value of iodine value of pyrolytic carbon black (50 g/kg) is close to that of N550 carbon black (43 g/kg), while the mean value of DBP value (73 g/kg) is close to that of N772 carbon black (65 g/kg). Therefore, similar compounds containing N550 or N772 technical carbon black were made for comparison purposes. Compounds and vulcanizates were also compared with the most common mineral filler – kaolin. The composition of compounds is given in Table 1.

The compounds were made with the use of laboratory closed mixer (Brabender minimixer) with chamber capacity of 56 cm³ and laboratory twin-rolling machine of 100 mm diameter and 200 mm length according to the procedure specified in ASTM D3191-02 (method B). All blends were made of the same batch of rubber.

Rubber blends were vulcanized in laboratory press at 145°C. Strength test plates of 2 mm thickness were vulcanized during optimum vulcanization time (t_{90}) multiplied by a factor of 1.1. Type III dumbbells were

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych SBR (w cz. mas.) zawierających próby sadzy popirolitycznej, sadze techniczne N550, N770 oraz kaolin**Table 1.** Composition of SBR rubber blends (in phr) containing samples of pyrolytic carbon black, N550, N770 technical carbon blacks and kaolin

Składnik / Component	Próbka / Sample					
	S-CBp1	S-CBp2	S-CBp3	S-N5	S-N7	S-K
SBR	100,0					
Tlenek cynku Zinc oxide	3,0					
Siarka Sulphur	1,8					
Stearyna techniczna Technical stearin	1,0					
CBS	1,25					
CBp1	50,0	—	—	—	—	—
CBp2	—	50,0	—	—	—	—
CBp3	—	—	50,0	—	—	—
Sadza N550 N550 carbon black	—	—	—	50,0	—	—
Sadza N772 N772 carbon black	—	—	—	—	50,0	—
Kaolin	—	—	—	—	—	50,0

wytrzymałościowych o grubości 2 mm wulkanizowano w czasie wulkanizacji równym $t_{90} \cdot 1,1$. Z płytek wycinano wiorełka typ III zgodnie z normą ISO 37:98. Korki do oznaczenia odporności na ścieranie wulkanizowano w ciągu $t_{90} \cdot 1,3$.

2.3. Opis metodyki badań.

Mieszanki kauczukowe napełniane próbkami sadzy popirolitycznej, sadzami technicznymi i kaolinem charakteryzowano metodami:

- kinetykę wulkanizacji mieszanek badano wg PN-ISO 289-1, w temperaturze 145°C, w czasie 60 minut, przy pomocy reometru bezrotorowego Monsanto ODR 2000, oznaczano: czas podwulkanizacji (t_{s2}), minimalną (ML) i maksymalną (MH) wartość momentu reometrycznego, czas optimum wulkanizacji (t_{90}), $t_{90} = ML + 0,9 (MH - ML)$;
- lepkość Mooneya ML(1+4) w 100°C z relaksacją (α) oznaczano wg PN-ISO 289-1, korzystając z aparatu Monsanto MV 2000.

Wykonano następujące badania właściwości fizycznych, mechanicznych i morfologii wulkanizatów:

- twardość elastomerów oznaczano metodą Shore'a wg ISO 7619-1:2010 (odczyt po 3 s, próbka składana), urządzenie Zwick 7201;

cut from the tiles in accordance with ISO 37:98 standard. Corks for determination of abrasion resistance were vulcanized in time t_{90} multiplied by 1.3.

2.3 Methods

Rubber blends filled with samples of pyrolytic carbon black, technical carbon black and kaolin were characterized by following methods:

- kinetics of compound vulcanization was studied according to PN-ISO 289-1, at 145°C, during 60 minutes with Monsanto ODR 2000 non-rotor rheometer; scorch time (t_{s2}), after which the value of rheometric torque increased by 2 dNm, minimum (ML) and maximum (MH) value of rheometric torque, optimum vulcanization time (t_{90}), $t_{90} = ML + 0.9 (MH - ML)$ were determined;
- Mooney viscosity ML(1+4) at 100°C with relaxation (α) was determined according to PN-ISO 289-1 using Monsanto MV 2000 apparatus.

The following investigations of physical, mechanical and morphological properties of vulcanizates were carried out:

- The hardness of elastomers was determined by the Shore method according to ISO 7619-1:2010 (reading after 3 s, folding sample), Zwick 7201 device;

- właściwości wulkanizatów przy rozciąganiu: wytrzymałość na zerwanie (TS_b), wydłużenie przy zerwaniu (E_b), moduły – naprężenia przy 100%, 200%, 300% wydłużenia (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}) oznaczano wg PN-ISO 37:1998, wiosełka typ III, urządzenie Zwick 1445;
- odporność na ścieranie wg Schoppera–Scholbacha (PN-ISO 4649:2007, met. A), aparat VEB Thuringer Industriewerk Raunstein;
- badania morfologii wulkanizatów wykonano za pomocą techniki SEM (*Scanning Electron Microscope*), wykorzystując urządzenia: Gemini LEO 1530 lub HITACHI SU8010 zaopatrzone w napyłarkę Cressington Sputter Coater z modułem pomiaru grubości napyłonej warstwy złota. Napięcie prądu przyspieszającego wiązkę elektronów wynosiło 3 lub 10 kV. Próbki wulkanizatów do pomiaru łamano po zmrożeniu w ciekłym azocie, próbek zawierających sadze, z wyjątkiem próbki zawierającej kaolin, nie napyłano.
- tensile properties of vulcanizates: tensile strength at break (TS_b), elongation at break (E_b), Modules – stresses at 100%, 200%, 300%, elongation (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}) were determined according to PN-ISO 37:1998, dumbbell type III, Zwick 1445 device;
- abrasion resistance according to Schopper-Scholbach (PN-ISO 4649:2007, met. A), VEB apparatus Thuringer Industriewerk Raunstein;
- The morphology of vulcanizates was studied using SEM (Scanning Electron Microscope) technique, using equipment: Gemini LEO 1530 or HITACHI SU8010 equipped with a Cressington Sputter Coater sprayer with a gold layer thickness measurement module. The current accelerating the electron beam was 3 or 10 kV. Samples of vulcanizates for measurement were broken after freezing in liquid nitrogen apart from the mixture with kaolin they were not sprayed.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Lepkość i kinetyka wulkanizacji mieszanek kauczukowych

Wyniki badań lepkości Mooneya mieszanek SBR zawierających próby sadzy popirolitycznej oraz sadz technicznych i kaolinu przedstawiono w tabeli 2.

Początkowa lepkość Mooneya (ML(1+0)) oraz lepkość Mooneya po 4 minutach (ML(1+4)) mieszanek zawierających próby sadzy popirolitycznej osiągają znacznie wyższe wartości niż w przypadku mieszanek zawierających sadze techniczne N550 i N772 oraz kaolin.

Wartości liczby jodowej prób sadzy popirolitycznej zbliżone są do wartości dla sadzy N550, a wartości liczby DBP do wartości dla sadzy N772, dlatego

3. Results and discussion

3.1. Viscosity and kinetics of vulcanization of rubber compounds

The results of Mooney viscosity tests of SBR compounds containing samples of pyrolytic carbon black as well as technical carbon black and kaolin are presented in Table 2.

The initial Mooney viscosity (ML(1+0)) and Mooney viscosity after 4 minutes (ML(1+4)) of compounds containing pyrolytic carbon black samples achieve significantly higher values than for compounds containing N550 and N772 technical carbon black and kaolin.

The iodine number of pyrolytic carbon black samples is close to that of N550 carbon black and the DBP number to that of N772 carbon black, so the viscosity of pyrolytic carbon black compounds was expected to

Tabela 2. Wyniki badań lepkości Mooneya (100°C)
Table 2. Results of Mooney viscosity tests (100°C)

Parametr / Parameter	Próbka / Sample					
	S-CBp1	S-CBp2	S-CBp3	S-N5	S-N7	S-K
ML(1+0), 100°C [MU]	137,2	130,3	139,5	98,8	74,6	73,6
ML(1+4), 100°C [MU]	101,5	88,5	100,9	66,2	42,9	40,7
K [MU]	47,6	39,9	46,5	27,2	18,9	18,5
Relaksacja α [lgMU/lgS] Relaxation α [lgMU/lgS]	-0,425	-0,436	-0,436	-0,454	-0,519	-0,515

należało oczekiwać, że lepkość mieszanek z sadzą popirolityczną ma pośrednią wartość między lepkością mieszanek z sadzą techniczną N550 a N772.

Niespodziewanie wysoką wartość lepkości można wyjaśnić obecnością w sadzy popirolitycznej frakcji aktywnej sadzy o parametrach sadzy N220 czy N336, które są stosowane w mieszankach bieżnikowych opon. W związku z obecnością w sadzy popirolitycznej około 20% mas. związków mineralnych, które nadają niskie wartości lepkości, tym bardziej nieoczekiwane są uzyskane wyniki. Jednakże obecność części mineralnych może być maskowana w wyniku ich okluzji przez cząstki sadzy popirolitycznej, co znajduje potwierdzenie m.in. w znanych trudnościach separacji minerałów od części węglowych w sadzach popirolitycznych.

Wartości współczynnika relaksacji α mieszanek zawierających próby sadzy popirolitycznej są zbliżone do uzyskanych dla mieszanki z sadzą N550. Im niższa wartość bezwzględna α , tym wolniej mieszanka relaksuje naprężenie, co oznacza, że użyty napełniacz wykazuje wyższy efekt wzmacniający. W badanym przypadku aktywność sadzy popirolitycznej jest więc zbliżona do sadzy N550.

Rozrzut uzyskanych parametrów lepkości Mooneya dla mieszanek z poszczególnymi próbkami sadzy popirolitycznej nie jest duży, wynosi około $\pm 5\%$. Można zatem uznać, że powtarzalność lepkości mieszanek zawierających różne próby sadzy popirolitycznej jest dobra.

Wyniki badań kinetyki wulkanizacji lepkości mieszanek SBR zawierających próby sadzy popirolitycznej oraz sadz technicznych i kaolinu przedstawiono w tabeli 3.

Minimalny moment reometryczny mieszanek zawierających próby sadzy popirolitycznej jest wyższy niż pozostałych mieszanek, co koreluje z wynikami pomiarów lepkości Mooneya. Przyrost momentu reometrycznego (ΔM) w przypadku mieszanek z próbkami sadzy popirolitycznej jest wyższy niż dla pozostałych próbek. ΔM jest przybliżoną miarą stopnia usieciowania wulkanizatu, w związku z czym należy stwierdzić, że próby sadzy

have an indirect value between the viscosity of compounds with N550 and N772 technical carbon black.

The unexpectedly high viscosity value can be explained by the presence in the pyrolytic carbon black fraction of active carbon black with parameters close to N220 or N336 carbon black, which are used in tyre tread compounds. Due to the presence in the pyrolytic carbon black of about 20% by weight of mineral compounds, which give low viscosity values, the more unexpected are the results obtained. However, the presence of some minerals can be masked as a result of their occlusion by particles of pyrolytic carbon black, which is confirmed, among others, by the known difficulties of separation of minerals from carbon parts in pyrolytic carbon black.

The values of relaxation coefficient α of compounds containing pyrolytic carbon black samples are similar to those obtained for a compound with N550 carbon black. The lower the absolute value, the slower the compound relaxes the stress, which means that the filler used has a higher strengthening effect. In the case studied, the activity of pyrolytic carbon black is therefore similar to that of N550 carbon black.

The dispersion of Mooney viscosity parameters obtained for compounds with individual samples of pyrolytic carbon black is not large, it is about $\pm 5\%$. Therefore, it can be concluded that the repeatability of viscosity of compounds containing different samples of pyrolytic carbon black is good.

The results of studies on kinetics of vulcanization of viscosity of SBR blends containing tests of pyrolytic carbon black, technical carbon black and kaolin are presented in Table 3.

The minimum rheometric torque of compounds containing pyrolytic carbon black samples is higher than that of other compounds, which correlates with Mooney viscosity measurements. The increase in rheometric torque (ΔM) for compounds with pyrolytic carbon black samples is higher than for the other samples. ΔM is an approximate measure of the degree of crosslinking of vulcanizate, so it should be stated that pyrolytic carbon black samples cause an increase in

Tabela 3. Wyniki badań kinetyki wulkanizacji mieszanek kauczukowych (145°C)

Table 3. Results of studies on the kinetics of vulcanization of rubber compounds (145°C)

Parametr / Parameter	Próbka / Sample					
	S-CBp1	S-CBp2	S-CBp3	S-N5	S-N7	S-K
M_{\min} [dNm]	3,7	3,4	4,1	2,3	1,2	1,3
M_{\max} [dNm]	24,2	22,6	22,7	19,3	13,8	12,6
ΔM [dNm]	20,5	19,2	18,6	17,0	12,6	11,3
t_{s2} [min]	11,4	21,3	23,1	19,9	21,1	31,0
t_{90} [min]	42,0	50,0	54,4	44,1	39,7	64,3

popirolitycznej powodują wzrost gęstości usieciowania, co może wynikać z wpływu związków siarki i cynku obecnych w sadzy popirolitycznej [4].

Wartości czasu optimum wulkanizacji (t_{90}) mieszanek z próbkami sadzy popirolitycznej są zbliżone do wartości t_{90} mieszanek zawierających sadze techniczne. Rozrzut wartości czasu t_{90} w mieszkankach z próbkami sadzy popirolitycznej jest większy niż w przypadku lepkości Mooneya. Najkrótszy czas t_{90} oraz znacznie krótszy czas podwulkanizacji t_{s2} wykazuje mieszanka S-CBp1, która również odznacza się największą wartością ΔM . Z tabeli 2 w publikacji [4] wynika, że próba sadzy CBp1 zawiera najwięcej siarki całkowitej i cynku, co potwierdza wniosek o możliwym działaniu przyspieszającym wulkanizację związków siarki i cynku obecnych w sadzy popirolitycznej.

Znacznie odbiegającą kinetykę wulkanizacji wykazuje mieszanka zawierająca kaolin. Kaolin jest napełniaczem niewzmacniającym, stąd moment początkowy i końcowy oraz jego wzrost przyjmują najniższe wartości. Mieszanka ta ma największe wartości t_{s2} i t_{90} . Jest to związane z aktywnością napełniacza, ale przede wszystkim z jego naturą, objawiająca się adsorpcją przyspieszaczy zespołu sieciującego, co skutkuje wydłużeniem parametrów czasowych wulkanizacji. W celu ograniczenia tego efektu stosuje się dodatek glikoli, które hamują sorpcję przyspieszaczy na napełniaczach mineralnych. W przypadku jednak tej pracy celem nie było optymalizowanie składu mieszanki z kaolinem, a porównanie do mieszanek sadzowych.

crosslinking density, which may be due to the influence of sulphur and zinc compounds present in the pyrolytic carbon black [4].

Optimal vulcanization time values (t_{90}) of compounds with pyrolytic carbon black samples are close to t_{90} values of compounds containing technical carbon black. The time spread of t_{90} values in compounds with pyrolytic carbon black samples is greater than in the case of Mooney viscosity. The shortest time t_{90} and the much shorter time of scorch time t_{s2} is indicated by the compound S-CBp1, which is also characterized by the highest value ΔM . Table 2 of publication [4] shows that the CBp1 carbon black sample contains the highest content of total sulphur and zinc, which confirms the conclusion that a possible action accelerates the vulcanization of sulphur and zinc compounds present in the pyrolytic carbon black.

Significantly different kinetics of vulcanization is demonstrated by a compound containing kaolin. Kaolin is a non-reinforcing filler, hence the initial and final rheometric torque and its growth take the lowest values. This compound has the highest values of t_{s2} and t_{90} . It is connected with the activity of the filler, but first of all with its nature, manifesting itself in the adsorption of crosslinking system accelerators, which results in the prolongation of time parameters of vulcanization. In order to limit this effect, the addition of glycols, which inhibit the sorption of accelerators on mineral fillers, is used. In the case of this work, however, the aim was not to optimize the composition of the compound with kaolin, but to compare it to carbon black compounds.

Tabela 4. Twardość i właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów mieszanek zawierających próby sadzy popirolitycznej oraz wulkanizatów porównawczych

Table 4. Hardness and strength properties of vulcanizates of compounds containing pyrolytic carbon black and comparative vulcanizates

Parametr Parameter	Próbka Sample					
	S-CBp1	S-CBp2	S-CBp3	S-N5	S-N7	S-K
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore A hardness [°ShA]	63	60	60	62	49	52
TS_b [MPa]	8,2	8,6	6,4	25,4	14,9	6,8
E_b [%]	331	385	364	454	461	618
S_{e100} [MPa]	2,7	2,6	2,2	3,1	1,4	1,6
S_{e200} [MPa]	5,2	5,5	4,2	9,0	3,1	2,2
S_{e300} [MPa]	7,3	7,8	5,8	16,0	6,3	2,6
Ścieralność [mm ³] Abrasive ness [mm ³]	193,3	187,6	201,5	145,6	135,6	273,6

3.3. Właściwości fizyczne i mechaniczne wulkanizatów

Wyniki badań właściwości fizycznych i wytrzymałościowych wulkanizatów SBR zawierających próby sadzy popirolitycznej oraz wulkanizatów porównawczych podano w tabeli 4.

Poszczególne próby sadzy popirolitycznej nadają wulkanizatom taką samą twardość, praktycznie równą twardości wulkanizatu z sadzą aktywną N550 i dużo wyższą niż w przypadku twardości wulkanizatów z sadzą N772 i kaolinem. Wartość twardości, przy danym napełnieniu, koreluje z aktywnością napełniacza, im jest ona wyższa, tym większa aktywność napełniacza. Sadza popirolityczna w tym względzie wykazuje aktywność podobną do sadzy technicznej N550 i wyraźnie większą niż sadza N772 czy kaolin.

Naprężenie przy 100% wydłużeniu (S_{e100}) wulkanizatów z próbkami sadzy popirolitycznej osiąga wartości dość wysokie, bliskie wulkanizatu z sadzą N550. Natomiast wydłużenie przy zerwaniu (E_b) wykazuje niższe wartości. Oba te parametry wskazują, podobnie jak twardość, na wzmacniający charakter sadzy popirolitycznej.

Wartości wytrzymałości na zerwanie (TS_b) wulkanizatów z próbkami sadzy popirolitycznej są powtarzalne, ale znacznie niższe niż wulkanizatu z sadzą N550 i N772. Są porównywalne do wartości TS_b wulkanizatu z napełniaczem nieaktywnym – kaolinem. W przypadku tego parametru sadza popirolityczna nie wykazuje praktycznie efektu wzmacniającego.

Wartości odporności na ścieranie wulkanizatów z próbkami sadzy popirolitycznej są zbliżone, ale wyraźnie niższe niż wulkanizatów z sadzą N550 i N772. Dostatecznie mała odporność na ścieranie (większy ubytek próbki podczas testu) wskazuje, podobnie jak niskie wartości TS_b , na słabą aktywność wzmacniającą napełniacza w matrycy kauczuku SBR.

Powtarzalność zbadanych właściwości fizyko-mechanicznych wulkanizatów zawierających poszczególne próby sadzy popirolitycznej jest zadowalająca. Wartości twardości wulkanizatów, S_{e100} , wydłużenia przy zerwaniu E_b , korelują z parametrami strukturalnymi próbek sadzy popirolitycznej, wskazującymi na charakter wzmacniający tego napełniacza porównywalny z sadzą N550.

Natomiast wartości TS_b i odporności na ścieranie stoją w opozycji i wskazują na mniej aktywny charakter sadzy popirolitycznej. Sadza popirolityczna ma więc cechy osłabiające efekt wzmacniający. Mogą nimi być:

- znaczna obecność części mineralnych,
- niedostateczne rozdrobnienie cząstek sadzy,
- zmieniona struktura powierzchni cząstek pierwotnych sadzy,
- obecność ciężkich olejów popirolitycznych i oligomerycznych substancji kauczukowych wynikających z procesu pirolizy.

3.3. Physical and mechanical properties of vulcanizates

The results of physical and strength properties of SBR vulcanizates containing tests of pyrolytic carbon black and comparative vulcanizates are presented in Table 4.

Individual samples of pyrolytic carbon black give vulcanizates the same hardness, practically equal to the hardness of vulcanizate with N550 active carbon black and much higher than the hardness of vulcanizates with N772 carbon black and kaolin. The value of hardness, at a given filling, correlates with the activity of the filler; the higher hardness, the higher the activity of the filler. In this respect, pyrolytic carbon black shows activity similar to N550 technical carbon black and clearly higher than N772 carbon black or kaolin.

The stress at 100% elongation (S_{e100}) of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples reaches values quite high, close to that of vulcanizate with N550 carbon black. However, the elongation at break (E_b) shows lower values. Both these parameters indicate, similarly to hardness, the strengthening character of pyrolytic carbon black.

Tensile strength at break (TS_b) values of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples are reproducible, but much lower than those of N550 and N772 carbon black vulcanizate. They are comparable to TS_b values of a vulcanizate with an inactive filler – kaolin. According to this parameter, pyrolytic carbon black has practically no strengthening effect.

The abrasion resistance of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples is similar, but significantly lower than that of N550 and N772 carbon black vulcanizate. Quite low abrasion resistance (higher sample loss during the test) indicates, similarly to low TS_b values, weak strengthening activity of the filler in the matrix of SBR rubber.

Repeatability of the investigated physical-mechanical properties of vulcanizates containing individual samples of pyrolytic carbon black is satisfactory. The hardness values of vulcanizates, S_{e100} , E_b correlate with structural parameters of pyrolytic carbon black samples, indicating the strengthening character of this filler comparable to N550 carbon black vulcanizate.

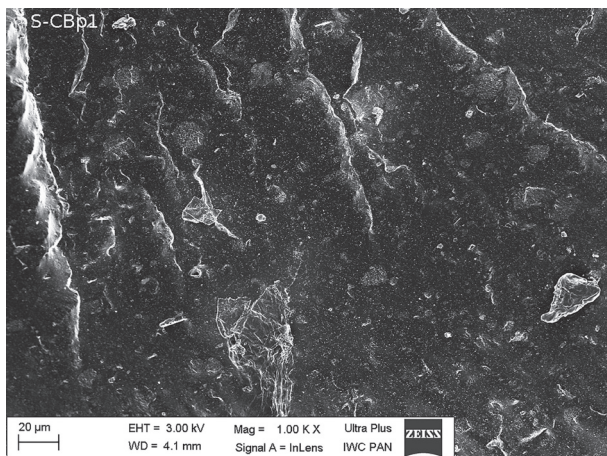
The TS_b and abrasion resistance values, on the other hand, are in opposition and indicate a less active character of pyrolytic carbon black. Therefore, pyrolytic carbon black has features that weaken the strengthening effect. They can be:

- significant presence of mineral parts,
- insufficient fineness of carbon black particles,
- altered surface structure of primary particles of carbon black,
- the presence of heavy pyrolytic oils and oligomeric rubber substances resulting from the pyrolysis process.

3.4. Dyspersja sadz popirolitycznych w wulkanizatach

Na rysunkach 1–3 przedstawiono fotografie SEM przełomów wulkanizatów napełnionych próbą sadzy CBp1, kaolinem oraz sadzą N772.

Na rysunku 1, w przełomie wulkanizatu S-CBp1 obserwuje się równomierną dyspersję sadzy popirolitycznej. Cząstki sadzy – agregaty są jednak



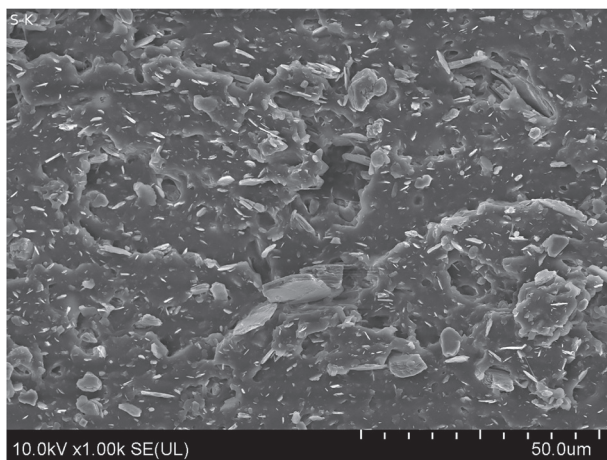
3.4. Dispersion of pyrolytic carbon black in vulcanizates

Figures 1–3 show photographs of SEM breakthroughs of vulcanizates filled with CBp1 carbon black, kaolin and N772 carbon black.

In Figure 1, at the breakthrough of S-CBp1 vulcanizate an even dispersion of pyrolytic carbon black is observed. Carbon black particles – the aggregates are,

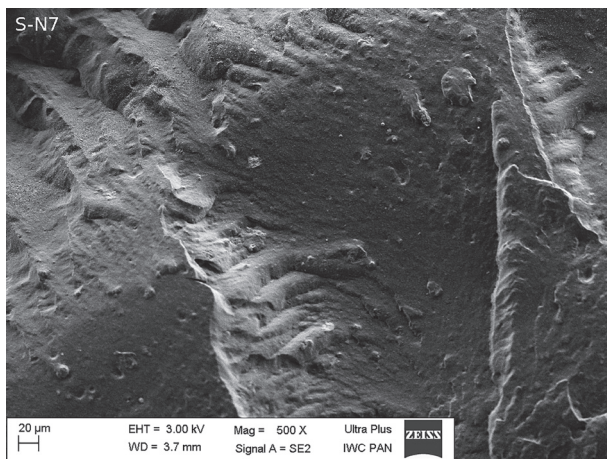
Rys. 1. Fotografia SEM przełomu wulkanizatu zawierającego próbę sadzy popirolitycznej CBp1, powiększenie 1000 ×

Fig. 1. SEM photograph of a vulcanizate breakthrough containing the CBp1 pyrolytic carbon black sample, 1000 × magnification



Rys. 2. Fotografia SEM przełomu wulkanizatu zawierającego kaolin, powiększenie 1000 ×

Fig. 2. SEM photograph of a vulcanizate breakthrough containing kaolin, 1000 × magnification



Rys. 3. Fotografia SEM przełomu wulkanizatu zawierającego sadzę techniczną N772, powiększenie 500 ×

Fig. 3. SEM photograph of a vulcanizate breakthrough containing technical carbon black N772, 500 × magnification

stosunkowo duże, podczas sporządzania mieszanki nie uległy rozbiciu, osiągają rozmiar do około 20 mikrometrów. Widać znaczną ilość cząstek o rozmiarze ponad 10 mikrometrów, zajmują one dużą część skanowanej powierzchni. Widocznych jest również wiele cząstek sadzy o rozmiarze kilku i poniżej mikrona (jasne punkty). Obecne są nieliczne cząstki (płytki) napęlniaczy mineralnych, najprawdopodobniej kaolinu, co można zauważyć, porównując z obrazem przełomu próbki S-K przedstawionym na rysunku 2.

Dyspersja sadzy technicznej N772 (rysunek 3) w porównaniu do próby sadzy popirolitycznej jest lepsza. W przełomie wulkanizatu S-N7 praktycznie nie obserwuje się aglomeratów sadzy o rozmiarach przekraczających mikrometry. Nieliczne cząstki dochodzące do ponad 10 mikrometrów nie mają budowy sadzy i są prawdopodobnie cząstkami tlenku cynku.

Lepsze zmielenie sadzy popirolitycznej może poprawić jej aktywność w matrycy kauczukowej. Jednakże prace wykonane wcześniej [7] wskazują, że między rozdrobnieniem poniżej 325 mesh (0,044 mm) do 2500 mesh (0,005 mm) nie widać istotnej poprawy właściwości wzmacniających sadzy popirolitycznej. Zapewne słabszy efekt wzmacniający sadzy popirolitycznej niż wynikający z jej parametrów strukturalnych jest wynikiem złożenia wielu jej niekorzystnych cech wymienionych wcześniej w artykule.

4. Podsumowanie

Wykonano mieszanki i wulkanizaty SBR zawierające próby sadzy popirolitycznej uzyskanej w przemysłowej instalacji periodycznej pirolizy opon oraz niewielkiej zawartości innego złomu gumowego. Próby sadzy popirolitycznej zostały zmielone w młynku udarowym i przesiane przez sito o oczkach 0,045 mm. Wykonano również analogiczne mieszanki i wulkanizaty porównawcze, zawierające sadze techniczne N550, N772, a także kaolin.

Oceniono wpływ prób sadzy popirolitycznej na właściwości mieszanek i wulkanizatów SBR oraz omówiono powtarzalność uzyskanych parametrów.

Sadza popirolityczna nadaje mieszankom SBR znacznie wyższą lepkość niż sadze techniczne N772, N550, a także kaolin. Rozrzut wartości parametrów lepkości Mooneya mieszanek z próbami sadzy popirolitycznej wynosi około $\pm 5\%$, nie jest więc duży.

Wartości czasu optimum wulkanizacji (t_{90}) mieszanek z próbami sadzy popirolitycznej są zbliżone do wartości t_{90} mieszanek zawierających sadze techniczne. Rozrzut wartości czasu t_{90} w mieszankach z próbami sadzy popirolitycznej jest większy niż w przypadku lepkości Mooneya i wynosi około $\pm 14\%$. Najkrótszy czas t_{90} oraz czas t_{s2} wykazuje mieszanka z próbą

however, relatively large, they have not broken down during the mixing of the compound, reaching the size of about 20 micrometers. You can see a large number of particles over 10 micrometers in size, they occupy a large part of the scanned area. There are also many carbon black particles several microns in size and below (bright spots). There are few particles (plates) of mineral fillers, most probably kaolin, which can be seen in comparison with the image of S-K sample breakthrough shown in Figure 2.

The dispersion of N772 technical carbon black (Figure 3) compared to the pyrolytic carbon black sample is much better. At the turn of the S-N7 vulcanizate there are practically no carbon black agglomerates of sizes exceeding micrometers. Few particles up to 10 micrometers have no carbon black structure and are probably zinc oxide particles.

Better grinding of pyrolytic carbon black may improve its activity in the rubber matrix. However, earlier works [7] indicate that between grinding below 325 mesh (0.044 mm) to 2500 mesh (0.005 mm) there is no significant improvement in the strengthening properties of pyrolytic carbon black.

Probably a weaker strengthening effect of pyrolytic carbon black than that resulting from its structural parameters is a result of the combination of many of its adverse features mentioned earlier in the article.

4. Summary

SBR compounds and vulcanizates containing samples of pyrolytic carbon black obtained in an industrial installation of periodic pyrolysis of tyres and a small content of other rubber scrap were made. The samples of pyrolytic carbon black were ground in an impact mill and passed through a 0.045 mm sieve. Analogous compounds and comparative vulcanizates containing N550 and N772 technical carbon blacks, as well as kaolin were also made.

The effect of pyrolytic carbon black samples on the properties of SBR blends and vulcanizates was evaluated and the repeatability of the obtained parameters was discussed.

Pyrolytic carbon black gives SBR blends a much higher viscosity than N772 and N550 technical carbon blacks and kaolin. The dispersion of Mooney viscosity parameters of compounds with pyrolytic carbon black samples is about $\pm 5\%$, so it is not large.

The optimum vulcanization time (t_{90}) of compounds with pyrolytic carbon black samples is close to t_{90} of compounds containing technical carbon black. The time spread of t_{90} values in compounds with pyrolytic carbon black samples is greater than in the case of Mooney viscosity and is about $\pm 14\%$. The shortest t_{90}

sadzy popirolitycznej zawierającą w składzie najwięcej związków siarki i cynku. Równocześnie odznacza się ona największym wzrostem momentu reometrycznego.

Poszczególne próby sadzy popirolitycznej nadają wulkanizatom SBR wysoką twardość, równą wulkanizatom z sadzą aktywną N550 i dużo wyższą niż zawierającym sadzę N772 czy kaolin. W odniesieniu do twardości wulkanizatów sadza popirolityczna wykazuje aktywność w mieszance kauczukowej zbliżoną do sadzy technicznej N550 i wyraźnie większą niż w przypadku sadzy N772 czy kaolinu.

Wartości wytrzymałości na zerwanie (TS_b) wulkanizatów z próbami sadzy popirolitycznej są powtarzalne, jednak znacznie niższe niż w przypadku wulkanizatów z sadzą N550 czy N772. Są porównywalne do wartości TS_b wulkanizatu z napełniaczem nieaktywnym – kaolinem. Wartości odporności na ścieranie wulkanizatów z próbami sadzy popirolitycznej są zbliżone, ale wyraźnie gorsze niż wulkanizatów z sadzą N550 i N772. W przypadku obu tych parametrów sadza popirolityczna nie wykazuje silnego efektu wzmacniającego.

Powtarzalność zbadanych właściwości fizyko-mechanicznych wulkanizatów zawierających poszczególne próby sadzy popirolitycznej jest zadowalająca.

W przykładowym przełomie wulkanizatu zawierającym jedną z prób sadzy popirolitycznej obserwuje się równomierną jej dyspersję. Częstki sadzy są jednak stosunkowo duże. Podczas sporządzania mieszanki aglomeraty sadzy nie uległy rozbiciu, osiągają rozmiar nawet do około 20 mikrometrów. Obok nich obserwuje się liczne cząstki sadzy o rozmiarze kilku mikrometrów czy nawet poniżej mikrometra. Zauważalne są również nieliczne cząstki (płytki) kaolinu.

Sadza popirolityczna ma niekorzystne cechy osłabiające możliwy efekt wzmacniający wynikający z dość wysokiej wartości liczby jodowej wynoszącej średnio 50 g/kg [4]. Mogą nimi być: znaczna zawartość części mineralnych, niedostateczne rozdrobnienie cząstek sadzy, zmieniona struktura powierzchni cząstek pierwotnych sadzy czy obecność ciężkich olejów popirolitycznych i oligomerycznych substancji kauczukowych wynikających z procesu pirolizy.

and t_{s2} time shows the compound with the pyrolytic carbon black sample containing the most sulphur and zinc compounds in its composition. At the same time it is characterized by the highest increase in rheometric torque.

Individual samples of pyrolytic carbon black give SBR vulcanizates high hardness equal to that of N550 carbon black vulcanizate and much higher than that containing N772 carbon black or kaolin. In relation to the hardness of vulcanizates, pyrolytic carbon black shows activity in a rubber compound similar to N550 technical carbon black and significantly higher than in the case of N772 carbon black or kaolin.

Tensile strength at break (TS_b) values of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples are reproducible, but much lower than in the case of vulcanizates with N550 or N772 carbon black. They are comparable to TS_b values of a vulcanizate with an inactive filler – kaolin. The abrasion resistance of vulcanizates with pyrolytic carbon black samples is similar, but significantly worse than that of N550 and N772 carbon black vulcanizates. In the case of both of these parameters, pyrolytic carbon black does not show a strong strengthening effect.

The reproducibility of the tested physical and mechanical properties of vulcanizates containing individual samples of pyrolytic carbon black is satisfactory.

In an exemplary breakthrough of vulcanizate containing one of the samples of pyrolytic carbon black, its even dispersion is observed. However, carbon black particles are relatively large. During the preparation of the compound, the carbon black agglomerates have not broken down, reaching a size of up to about 20 micrometers. Next to them there are numerous carbon black particles of the size of a few micrometers or even below the micrometer. There are also a few kaolin particles (plates).

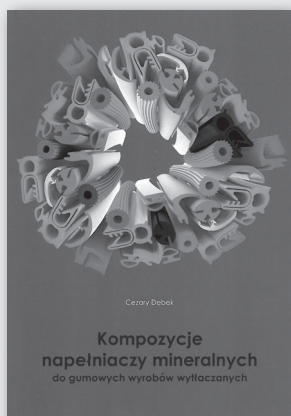
Pyrolytic carbon black has unfavorable features weakening the possible amplifying effect resulting from the relatively high value of the iodine number of 50 g/kg on average [4]. These may be a significant content of mineral parts, insufficient carbon black particles fragmentation, changed surface structure of primary carbon black particles or the presence of heavy pyrolytic oils and oligomeric rubber substances resulting from the pyrolysis process.

Bibliografia / Literature

1. Magryta J., Dębek C., Potocki K., Makuła K., *Napełniacze węglowe we wzmocnieniu elastomerów*, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2006.
2. Dębek C., *Kompozycje napełniaczy mineralnych do gumowych wyrobów wytłaczanych*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014, ISBN 978-83-63555-30-6.
3. Dębek C., *Elastomery*, 2016, **20** (2), 18.
4. Dębek C., *Elastomery*, 2018, **22** (4), 281.
5. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, Official Journal L 332, 28/12/2000 P. 0091 – 0111.
6. Dębek C., Walendziewski J., *Fuel*, 2015, **159**, 659–665. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.07.024
7. Ostaszewska U., Dębek C., Magryta J., *Piroliza odpadów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2014, ISBN 978-83-63555-42-9.
8. Dębek C., Magryta J., Sobczak M., Szewczuk M., *Przemysł Chemiczny*, 2010, **89** (3), 242.
9. Łuksa A., Sobczak M., Goś M., Wojcieszak P., Krzemińska M., Stępień A., Dębek C., *Przemysł Chemiczny*, 2008, **87** (6), 715.
10. Magryta J., Dębek C., Stępkowski R., Kondlewski T., *Elastomery*, 2009, **13** (3), 21.
11. Dębek C., Stępkowski R., Magryta M., Kondlewski T., *Elastomery*, 2009, **13** (1), 24.

Instytut IMPIB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie oferuje monografię autorstwa Cezarego Dębka

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 z technologią elastomerów.

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

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

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

Zamówienia prosimy kierować na adres:
Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy
Ul. Harcerska 30; 05-820 Piastów
e-mail: u.pawlowska@impib.pl
fax: 22 723 71 69, tel.: 22 723 60 25 do 29 wew. 289