

Małgorzata PRZYBYŁEK^{a)}, Wioleta ROSTKOWSKA^{a)}, Aleksandra ŻABIŃSKA^{a,b)}, Mohamed BAKAR^{a)}

^{a)} Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, ul. Chrobrego 27, Radom

^{b)} Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny, ul. Janka Krasickiego 54, 26-612 Radom
e-mail: m.przybylek@uthrad.pl

Recykling nanokompozytów elastomerowych

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu zawartości recyklatu pochodzącego z odpadów z nanokompozytów elastomerowych, zawierających montmorylonit (MMT), na wybrane właściwości wulkanizatów gumowych. Analiza została oparta na podstawie wyników badań uzyskanych w próbie statycznego rozciągania, pomiarze twardości, ścieralności i współczynnika zachowania kształtu. Otrzymane wyniki wykazały, że dodatek regeneratu, pochodzącego z recyklingu nanokompozytów elastomerowych, w ilości 5%-10% do mieszanek elastomerowych spowodował polepszenie właściwości wytrzymałościowych. Proponowane rozwiązanie przyczyni się do ograniczenia odpadów powstających w procesie wytwarzania nanokompozytów elastomerowych i zagospodarowania ich w celu uzyskania nowych lub zmodyfikowanych materiałów elastomerowych.

Słowa kluczowe: nanonapełniacze, nanokompozyty elastomerowe, montmorylonit, właściwości fizyczne

RECYCLING OF ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES

Abstract: The article investigates the effect of recycle content obtained from elastomeric nanocomposites scrap containing montmorillonite (MMT), on selected properties of rubber vulcanizates. Tensile properties, hardness, abrasion and elasticities were carried out on obtained samples. The obtained results showed that the addition of 5% -10% g resulted in improvement of tensile properties of elastomeric blends. The proposed solution will contribute to the reduction of waste generated in the process of producing elastomeric nanocomposites and their management in order to obtain new or modified elastomeric materials.

Keywords: nanofillers, elastomer nanocomposites, montmorillonite, physical characteristics

1. WPROWADZENIE

Na całym świecie każdego roku obserwuje się ciągły wzrost ilości odpadów z tworzyw sztucznych, wywodzących się z różnych gałęzi gospodarki i przemysłu. Tego typu odpady mają bardzo długi czas degradacji i utrzymywanie ich na wysypiskach, w środowisku naturalnym jest niekorzystne[1].

Wzrost recyklingu tworzyw sztucznych przynosi wymierne korzyści ekologiczne i ekonomiczne. Z analizy danych z 2016 roku wynika, że w Europie po raz pierwszy recykling przewyższył składowanie odpadów z tworzyw sztucznych. Zebrano 27 mln ton odpadów z tworzyw, z których 41,6% poddano odzyskowi energii,

31,1% odzyskano w procesie recyklingu, natomiast pozostałe 27,3% odpadów trafiło na składowiska [2].

Bardzo duży problem stanowi zagospodarowanie odpadów pochodzących z przemysłu gumowego oraz wyrobów gumowych [3,4]. Przemysł gumowy generuje znaczne ilości odpadów poprodukcyjnych i użytkowych. Szacuje się, że na całym świecie produkowane jest ok. 35 mln ton wyrobów rocznie. Z punktu widzenia ochrony środowiska największy problem stwarzają opony samochodowe, które stanowią 96% wszystkich składowanych wyrobów gumowych. Ocenia się, że w krajach Unii Europejskiej rocznie składowanych jest ok. 2,5 mln Mg zużytych opon [4].

Jako recyklat można zastosować rozdrobnioną gumę w postaci ścieru gumowego, którego właściwości zależą od wielu czynników tj.: metody rozdrob-

nienia, rodzaju gumy, rozmiaru i kształtu cząstek, gęstości usieciowania oraz sposobu modyfikacji [5,6].

Materiały powstałe z recyklingu odznaczają się gorszymi właściwościami mechanicznymi od polimerów pierwotnych i niską wartością estetyczną. Jednym ze sposobów modyfikacji elastomerów jest dodanie napełniacza o wymiarach nanometrycznych. Można zastosować modyfikator oparty na bazie krzemianów warstwowych, a w szczególności montmorylonitu (MMT), który w znaczący sposób poprawia właściwości mechaniczne tworzyw sztucznych. Dodawany w niewielkiej ilości do matrycy elastomeru może w znaczący sposób zmodyfikować wybrane właściwości gumy i przyczynić się do uzyskania odmiennych właściwości fizycznych i chemicznych w stosunku do tradycyjnych elastomerów [7-12].

Badania wpływu nanonapełniacza na właściwości mechaniczne recyklatów gumowych prowadzone przez Czarnecką-Komorowską i Tomczyka wykazały [13], że dodatek od 3 do 10 phr montmorylonitu MMT do recyklatów gumowych spowodował polepszenie właściwości mechanicznych otrzymanych nanokompozytów powodując wzrost naprężeń zrywających, wydłużenia w chwili zerwania, wytrzymałości na rozdzieranie i twardości [5].

Z przeglądu literaturowego wynika natomiast, że brak jest opracowań dotyczących wprowadzania odpadu gumowego z dodatkiem montmorylonitu do mieszanek gumowych, dlatego istotne jest prowadzenie badań w tym kierunku. Celem prezentowanych badań było określenie wpływu zawartości regeneratu z dodatkiem montmorylonitu na wybrane właściwości mechaniczne kompozycji elastomerowych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Przedmiotem badań były wulkanizaty wykonane z mieszanki gumowej na bazie kauczuku akrylo - butadienowego Europrene 2845 z dodatkiem odpadu gumowego, z nanokompozytu elastomerowego [14] zawierającego 2 cz. wag nanocząstek typu Cloisite 30B (BYK®Chemie GmbH, Wesel, Niemcy).

W celu przygotowania regeneratu odpady uzyskane z nanokompozytów elastomerowych, otrzymanych, zgodnie z metodą opartą na zgłoszeniu patentowym P.412842 [15] poddano recyklingowi mechanicznemu, przy użyciu laboratoryjnego młynka nożowego typ: 2SIE 90L2, uzyskując ścier o wielkości ziarna 2-3 mm.

Tab. 1. Skład mieszanki gumowej

Tab. 1. Composition of rubber compounds

Nazwa surowca	Ilość [phr*]
Kauczuk Europrene 2845	100
Kauczuk naturalny - SVR - 3L	16,7
Regenerat	0% / 5% / 10% / 15%
Faktysa	25,0
Kreda strącona	66,7
Biel cynkowa	12,5
Stearyna	2,5
Wosk	2,5
Aflux	0,8
Santicizer 261A	16,66
Siarka	0,67
Przyśpieszacz Tiuram	0,67
Przyśpieszacz DM	1,67

Źródło: opracowanie własne

* phr – parts per hundred of rubber

Mieszanki gumowe o składzie przedstawionym w tabeli 1, zawierające regenerat w postaci ściery gumowego w ilości 0% (próbka 0), 5% (próbka A), 10% (próbka B), 15% (próbka C) przygotowano na walcach laboratoryjnej w temperaturze $40 \pm 50^\circ\text{C}$ w czasie 30 min.

Wulkanizację prowadzono na prasie elektrycznej w czasie 15 minut w temperaturze $130 \pm 140^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem 10 MPa.

Nazwy chemiczne surowców wg w/w tabeli:

- Kauczuk akrylo-butadienowy (Europrene N 2845) produkowany przez Versalis S.p.A, San Donato Milanese (MI) – Italy;
- Kauczuk naturalny (SVR-3 L) produkowany przez Dau Tieng Rubber Corporation, Vietnam;
- Faktysa brunatna - produkt powstający podczas reakcji nienasyconych olejów roślinnych z siarką, poprawia właściwości dielektryczne i mechaniczne oraz uodparnia na starzenie, produkowana przez Kodrewex Sp. z o.o., Gornice;
- Kreda strąceniowa - stosowana jako napełniacz, produkowana przez POLCALC – Producent Nawozów Wapniowych Sp z o.o., Łódź;
- Biel cynkowa - tlenek cynku (ZnO), stosowana jako aktywator i napełniacz, produkowana przez Huta Będzin, Będzin – Polska;
- Stearyna - mieszanka składająca się z kwasu stearynowego i palmitynowego. dodawana jest jako plastyfikator, aktywator przyspieszaczy oraz dyspergator napełniaczy mineralnych, produkowana przez POCH S.A, Gliwice;
- Wosk (Protector G 35 WP) - środek pomocniczy dodawany do mieszanki w celu polepszenia właściwości przetwórczych materiału, produkowany przez Paramelt BV Costerstraat, Heerhugowaard, Netherlands;
- Aflux®-plastyfikator produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;
- Sancitizer 261A - Ftalan alkilo(C70-C9)benzylu produkowany przez Brenntag Polska Sp. z o.o., Kędzierzyn - Koźle;
- Przyspieszacz T- dwusiarczek tetrametylotiuramu produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;
- Przyspieszacz DM- dwusiarczek dwubenzotiazolu produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;

- Siarka - substancja sieciująca, produkowana przez Siarkopol w Tarnobrzegu.

2.2. METODYKA BADAŃ

2.2.1. BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI ELASTOMERÓW NA ROZCIĄGANIE

Badanie wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych kompozytów elastomerowych przeprowadzono na urządzeniu typu INSTRON 5566, wyposażonym w program komputerowy rejestrujący:

1. naprężenie przy zerwaniu σ , [MPa],
2. moduł Younga E, [MPa],
3. wydłużenie względne przy zerwaniu ε , [%],
4. energię zerwania U , [kJ/m²].

Próbki do badań przygotowano zgodnie z normą PN – ISO 37:2007 i rozciągano z prędkością 200 mm/min.

2.2.2 BADANIE ODPORNOŚCI NA ŚCIERANIE ZA POMOCĄ APARATU SCHOPPERA

Badanie odporności na ścieranie próbek wykonano zgodnie z normą PN - ISO 4649:2007, przy użyciu aparatu Schoppera - Schlobacha typu AP 40, w temperaturze pokojowej.

2.2.3 BADANIE TWARDOŚCI WEDŁUG METODY SHORE'A

Badanie twardości kompozytów elastomerowych wykonano zgodnie z normą PN-80/C-04238 przy użyciu twardościomierza Shore'a typu A, w temperaturze pokojowej.

2.2.4 WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA ZACHOWANIA KSZTAŁTU

Badanie wykonano zgodnie z normą PN-C-04253-04:1979, w temperaturze pokojowej, przy użyciu urządzenia typu Zwick 5012. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynnik zachowania kształtu (K_s).

$$K_s = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1} \quad (1)$$

gdzie:

K_s - współczynnik elastycznego powrotu próbki [-],

h_0 - początkowa wysokość próbki, [mm],

h_1 - wysokość próbki po ściśnięciu 20% [mm],

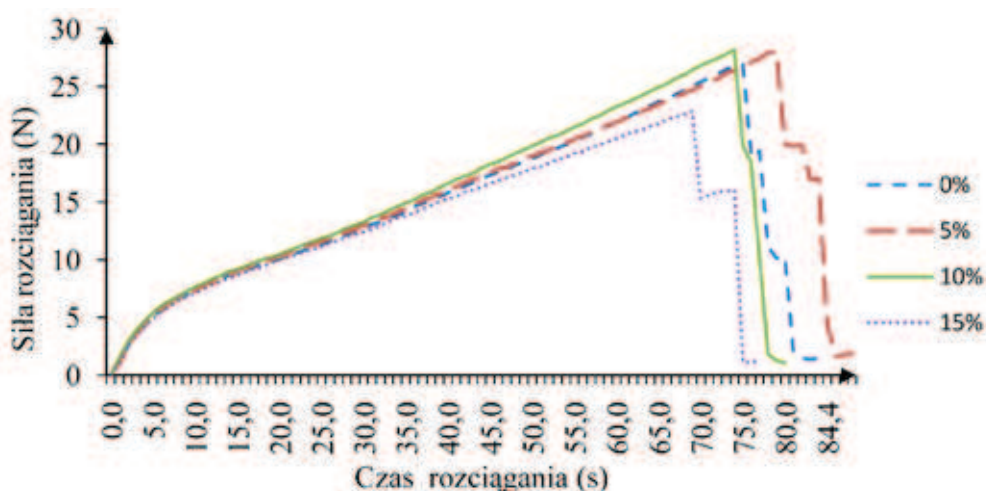
h_2 - wysokość próbki po usunięciu obciążenia, [mm].

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zależność siły potrzebnej do rozciągania próbek elastomerowych, zawierających różne ilości regeneratu, od czasu przedstawiono na rys. 1.

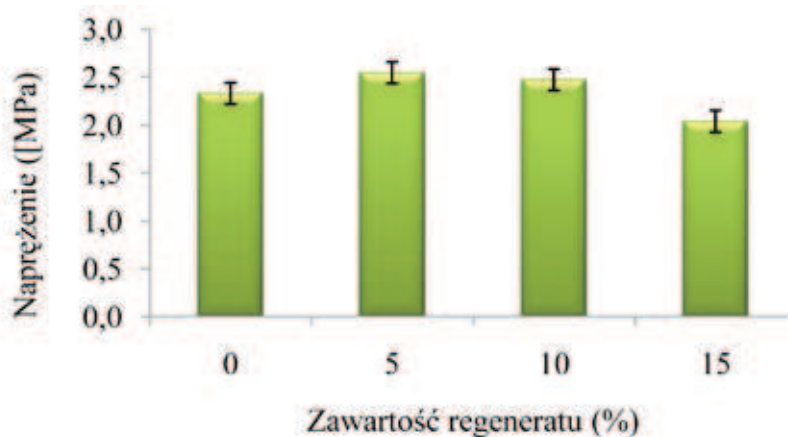
Z analizy rys.1 wynika, że charakter krzywych dla wszystkich sporządzonych kompozytów jest typowy dla elastomerów.

Na podstawie rys. 2, przedstawiającego zależność wskaźnika naprężenia od dodatku regeneratu, stwierdzono, że użycie ściery w ilości 5-10% do kompozytów elastomerowych powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do próby referencyjnej. Natomiast w przypadku 15% regeneratu naprężenie przy rozciąganiu maleje do 2,04 MPa. Największą wartość badanego wskaźnika (2,55MPa) zanotowano dla kompozycji A z dodatkiem 5% regeneratu, zawierającego 2 cz. wag nanozwiązków typu Cloisite 30B. Należy sądzić, że wzrost



Rys. 1. Zależność siły od czasu rozciągania dla badanych elastomerów zawierających różne ilości dodatku regeneratu

Fig. 1. Dependence of force on stretching time for the tested elastomers containing various amounts of regenerate additive



Rys. 2. Zależność naprężenia kompozycji elastomeru od zawartości regeneratu

Fig. 2. Dependence of the elastomeric composition on the regenerate content

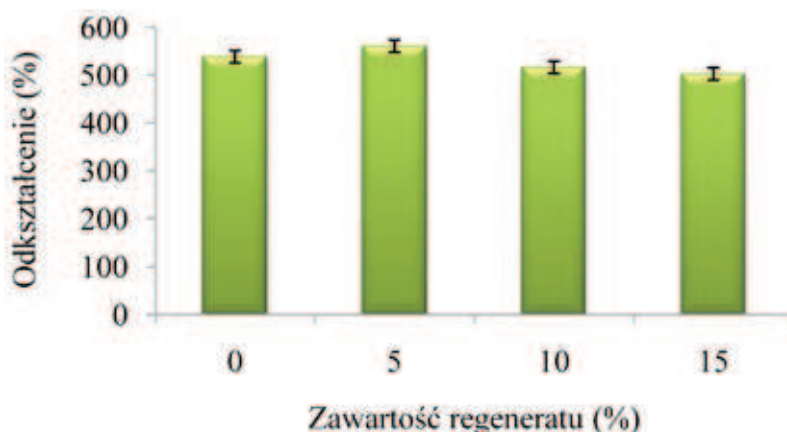
wytrzymałości na rozciąganie wiąże się ze wzrostem powierzchni właściwej MMT, w skutek czego następuje umocnienie materiału, spowodowane zwiększeniem siły oddziaływań między fazowych (powierzchniowych napełniacza) [4, 5].

Analiza wyników, zamieszczonych na rys. 3, wykazała, że wprowadzenie MMT w postaci ścieru do osnowy polimerowej powoduje nieznaczny wzrost wydłużenia przy zerwaniu dla próby A (5% regeneratu), w stosunku do kompozycji referencyjnej. Dalszy wzrost regeneratu 10 do 15% obniża wartość badanego wskaźnika.

Zapotrzebowanie na energię potrzebną do zerwania elastomerów prezentuje rys. 4. Z danych wynika, że dodatek ścieru w ilości 5% do mieszanki gumowej

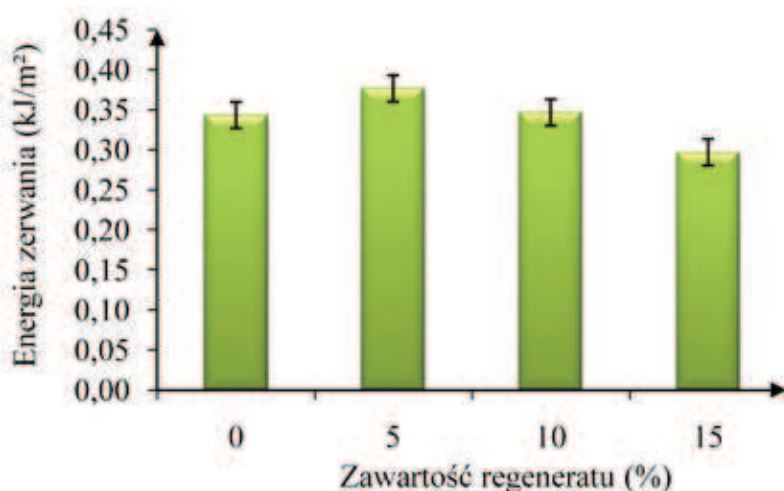
wpłynął na wzrost wartości energii potrzebnej do zerwania próbek, w stosunku do próby wzorcowej o ok. 12%. Maksimum energii dla tej próby wiąże się więc z największą wartością naprężenia i wydłużenia względnego podczas rozciągania.

Na rys. 5 przedstawiono wartość modułu Young'a dla badanych wulkanizatów. Na podstawie wyników stwierdzono, że dodatek 5-10% recyklatu zawierającego 2 cz. wag Cloisite 30B spowodował nieznaczny wzrost wartości współczynnika sprężystości podłużnej w stosunku do próby referencyjnej (0,43-0,48 MPa), a tym samym wpłynął na sztywność mieszanek gumowych. Natomiast wartość badanego wskaźnika dla kompozycji C kształtuje się na zbliżonym poziomie jak dla próby zero.



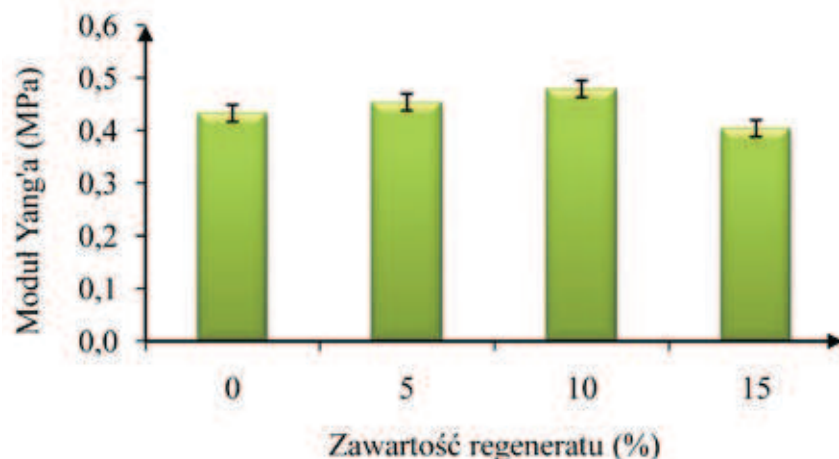
Rys. 3. Zależność odkształcenia kompozycji elastomerowych od zawartości regeneratu

Fig. 3. Dependence of deformation of elastomeric compositions on regenerate content

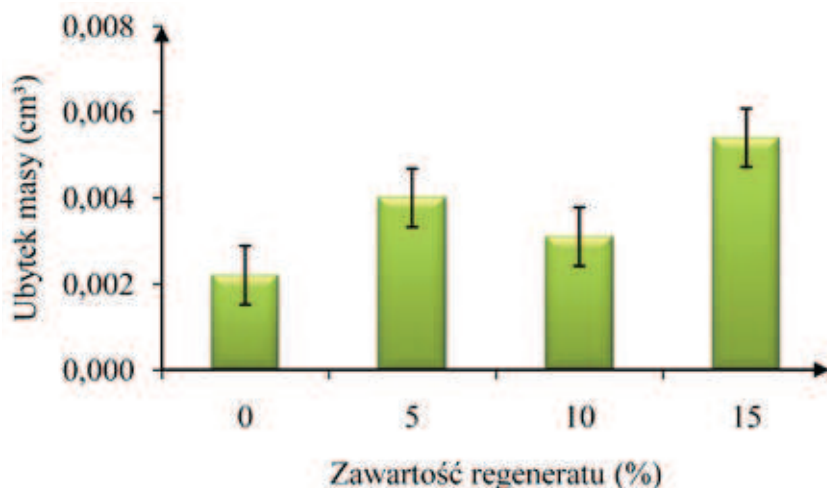


Rys. 4. Wpływ wartości regeneratu na energię zerwania

Fig. 4. The effect of regenerate values on the energy of rupture



Rys. 5. Zależność modułu Young'a kompozytów elastomerowych od zawartości regeneratu
 Fig. 5. Dependence of Young's modulus of elastomeric composites on the content of regenerate



Rys. 6. Zależność współczynnika ścieralności kompozytów elastomerowych od zawartości nanonapełniacza
 Fig. 6. Dependence of the abrasion coefficient of elastomeric composites on the content of the nanofiller

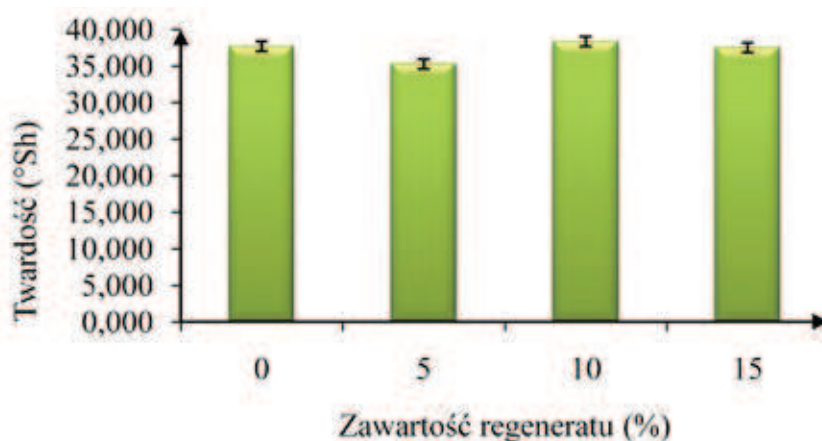
Zależność współczynnika ścieralności od zawartości regeneratu przedstawia rys 6.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek regeneratu w ilości 5 do 15% wpływa na obniżenie współczynnika ścieralności w stosunku do próby referencyjnej. Spośród kompozycji zawierających regenerat największą odpornością na ścieranie (0,003 cm³) charakteryzuje się próba B zawierająca 10% regeneratu.

Twardość (rys. 7), będąca miarą odporności materiału na zlokalizowane odkształcenie plastyczne, dla badanych kompozytów kształtuje się na zbliżo-

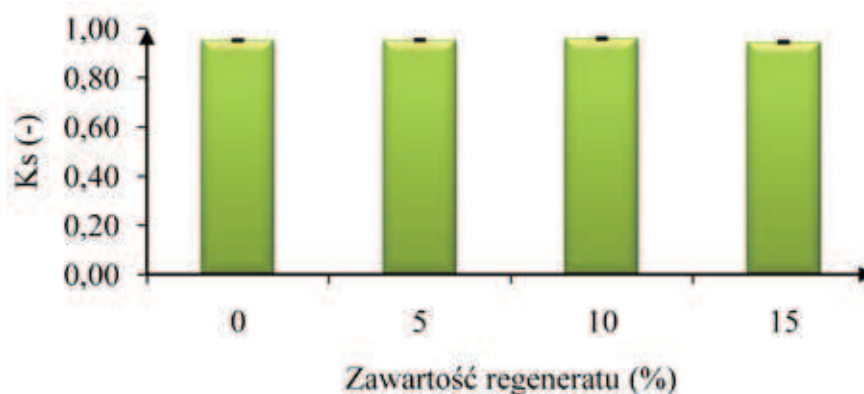
nym poziomie. Dodatek regeneratu nie wpływa na zmianę twardości uzyskanych materiałów, a wartość badanego wskaźnika wahała się w zależności od zawartości regeneratu od 35° Shore'a (próba A) do 38° Shore'a (próba B).

Na rys. 8 przedstawiono zależność współczynnika zachowania kształtu (Ks), od zawartości regeneratu. Elastyczność badanych kompozycji, w temperaturze pokojowej, kształtuje się na zbliżonym poziomie niezależnie od ilości ścieru, a wskaźnik osiąga wartości w granicach 0,95.



Rys. 7. Zależność twardości kompozytów elastomerowych od zawartości regeneratu

Fig. 7. Dependence of elastomeric hardness on regenerate content



Rys. 8. Zależność współczynnika zachowania kształtu Ks od zawartości regeneratu

Fig. 8. Dependence of the shape retention factor Ks on the regenerate content

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania modyfikowanych wulkanizatorów przy użyciu regeneratu zawierającego 2 cz. wag. nanocząstek typu Cloisite 30B dowodzą, że:

Dodatek regeneratu w ilości 5%-10% do mieszanki elastomerowej wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych badanych materiałów, a tym samym powoduje wzrost zapotrzebowania na energię potrzebną do zerwania próbek, w stosunku do próby referencyjnej.

Twardość oraz wskaźnik zachowania kształtu badanych kompozytów elastomerowych w temperaturze pokojowej, kształtuje się na zbliżonym poziomie niezależnie od zawartości regeneratu.

Uzyskane kompozyty elastomerowe z dodatkiem regeneratu charakteryzują się mniejszą odpornością na ścieranie, w stosunku do próby referencyjnej.

BIBLIOGRAFIA

1. Tomaszewska E, Szczepański Z, Macko M, Tyszczyk K. Wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych do wytwarzania nanokompozytów. *Ecological Engineering* 2016, vol. 46, s. 149-153.
2. *Tworzywa sztuczne - Fakty 2017*. raport PlasticsEurope, 18.05.2018 [dostęp: 18.05.2018], <https://www.plastech.pl/.../Raport-Tworzywa-Sztuczne-Fakty-2017-dostepny-w-1247>
3. Szlezyngier W., Brzozowski Z. *Tworzywa sztuczne Tom II*. Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2015.

4. Jakóbiec J., Żmuda W., Budzyń S., Wysopal G. *Recykling Energetyczny zużytych opon. Autobusy technika, eksploatacja, systemy transportowe* 2011, nr 10, s. 205-2011.
5. Czarnecka – Komorowska D., Tomczyk T. *Badanie wpływu nanonapełniacza na właściwości mechaniczne recyklatów gumowych. Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 2008, vol. 28, nr 1, s. 145-152.
6. Jurkowska B., Jurkowski B., Oczkowski M. *Wpływ modyfikowanego MMT na właściwości gumy z kauczuku naturalnego. Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych*, Poznań Wyd. Politechniki Poznańskiej 2004.
7. Kunert A., Zaborski M. *Nanokompozyty elastomerowe zawierające glinokrzemiany warstwowe. Inżynieria Materiałowa* 2006, vol. 27, nr 6, s 1306-1314.
8. Rybiński P., Janowska G. *Palność i inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerów. Polimery* 2013, nr 5, s. 325- 420.
9. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Appl Polym Sci* 1993;49:1259.
10. Messersmith PB, Giannelis EP. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1995;33:1047.
11. Żabińska A., Bakar M., Białkowska A., Przybyłek M. *Otrzymywanie i badanie właściwości fizycznych nanokompozytów na bazie wybranych elastomerów. Przetwórstwo tworzyw sztucznych* 2017, nr 3, s. 246-252.
12. Przybyłek M., Bakar M., Mendrycka M. i inni: *Rubber elastomeric nanocomposites with antimicrobial properties. Materials Science and Engineering C* 2017, vol.76, p. 269-277.
13. Czarnecka-Komorowska D., Tomczyk T. *Badania wpływu nanonapełniacza na właściwości mechaniczne recyklatów gumowych. Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 2008, Vol. 28 / 1, s.146- 152.
14. Przybyłek M., Mendrycka M. *Badania wpływu krzemianów warstwowych na właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomerowych. Przetwórstwo tworzyw* 2017, 3 (177) / 23, s.219 - 226
15. Przybyłek M., Kostrzewa M., Mendrycka M. U. Kosikowska, R. Kubicki, J. Pękalska, M. Bakar, A. Malm: Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych. Zgłoszenie patentowe nr.412842. Zgł. 25.06.2015.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 15-09-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 23-10-2018