

Cezary Dębek

Kompozyty gumowe zawierające napęlniacz pozyskany w procesie recyklingu małogabarytowych elektrośmięci

W poprzednim artykule przedstawiono właściwości odzyskanego w procesie recyklingu tonera stosowanego w drukarkach laserowych oraz właściwości standardowych mieszanek i wulkanizatów kauczuków SBR, NBR i EPDM zawierających toner w roli napęlniacza.

Jak wykazały badania, zastosowanie odzyskanego tonera jako napęlniacza w mieszankach kauczuków niepolarnych, np. EPDM, nie jest celowe, chociaż wprowadzony w mniejszych ilościach może być plastyfikatorem mieszanek EPDM. Stwierdzono natomiast możliwość zastosowania tonera jako napęlniacza w mieszankach NBR, w których uzyskuje się poprawę właściwości przetworczych oraz odporności na starzenie cieplne wulkanizatów.

W niniejszej pracy opisano właściwości mieszanek kauczukowych i wulkanizatów o skorygowanym składzie kompozycji na bazie kauczuków SBR, EPDM, NBR i zawierających poużytkowy, odzyskany toner w roli napęlniacza. Skład kompozycji skorygowano poprzez uwzględnienie żywicy zawartej w tonerze (ok. 65% mas) po stronie składnika polimerowego (kauczukowego) oraz uzupełnieniu całkowitej ilości napęlniacza do wartości w mieszankach porównawczych.

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

Rubber composites containing a filler obtained from recycling of small electro-waste

The previous article presents the properties of recycled toner used in laser printers and the properties of standard mixes and vulcanizates of SBR, NBR and EPDM rubber containing toner as a filler.

Research has shown that the use of recycled toner as a filler in non-polar rubber blends, e.g. EPDM, is useless, although introduced in smaller amounts can be a plasticizer of EPDM blends. However, it has been possible to use toner as a filler in NBR mixtures in which the processing properties and resistance to thermal aging of vulcanizates are improved.

This work describes the properties of rubber mixtures and vulcanizates with improved composition based on SBR, EPDM, NBR rubbers and containing post-consumer recovered toner as a filler. Composition formula was adjusted by taking into account the resin contained in the toner (about 65% by mass) on the polymeric (rubber) component side and filling the total amount of filler to the value in the comparative blends.

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

Zakład Badawczy Kompozytowych
Materiałów Elastomerowych
Instytut Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Elastomerów i Technologii
Gumy w Piastowie
05-820 Piastów
ul. Harcerska 30
e-mail: 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 Gumy w Piastowie. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



1. Wprowadzenie

Jednym z materiałów odzyskiwanym w procesie recyklingu zużytych małogabarytowych elektrośmieci jest proszek tonera z drukarek, kserokopiarek laserowych itp. Zastosowanie tonera w pierwotnym przeznaczeniu, ze względu na stawiane wysokie wymagania, jest trudne i niepraktykowane. Możliwe inne wykorzystanie, np. w roli napełniacza, nie zostało jak do tej pory wystarczająco opisane. W pracy opublikowanej w poprzednim numerze [1] podjęto problem wykorzystania odzyskanego tonera jako napełniacza mieszanek i wulkanizatów: kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), akrylonitrylo-butadienowego (NBR) oraz terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Przedstawiono skład i wybrane właściwości uśrednionego tonera z trzech niezależnych prób surowca. Okazało się, że zawartość żywic, głównie estrowych, stanowiących spoiwo polimerowe dla pigmentu żelazowego i sadzowego jest duża, wynosi około 65% masowych. Toner potraktowano jako zamiennik napełniacza sadzowego i zastosowano w standardowych mieszankach stosowanych do badania aktywności sadzy technicznej w danej matrycy kauczukowej.

W celu porównania właściwości mieszanek i wulkanizatów wykonano analogiczne kompozycje zawierające sadze techniczne N330, N550 oraz N772. Uzyskane wyniki omówiono w aspekcie możliwości aplikacji odzyskanego tonera jako napełniacza w wyrobach gumowych.

Zastosowanie recyklingowego tonera jako napełniacza w mieszankach kauczuków niepolarnych, na przykład opartych na kauczuku EPDM nie jest celowe. Jednakże toner użyty w mniejszych ilościach może być skutecznym plastyfikatorem mieszanek EPDM.

Stwierdzono możliwość zastosowania tonera jako napełniacza w mieszankach NBR i prawdopodobnie innych kauczuków polarnych. W mieszankach NBR uzyskuje się poprawę właściwości przerobowych oraz odporności na starzenie cieplne wulkanizatów [1].

W celu poprawy właściwości mieszanek kauczukowych i wulkanizatów opisanych w [1] skorygowano ich skład w ten sposób, że żywice zawarte w tonerze uwzględniono jako część polimerową (kauczukową) mieszanki, nie zmieniając przy tym zespołu sieciującego. Natomiast, aby osiągnąć łączną ilość napełniacza, po odliczeniu żywicy zawartej w tonerze, taką samą jak w mieszankach z sadzami komercyjnymi do mieszanek z tonerem dodano sadzę N772. Uzyskane właściwości omówiono w niniejszej pracy.

2. Część doświadczalna

2.1. Zastosowane materiały

- KER 1500 – kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR); Synthos Rubbers;

1. Introduction

One of the materials recovered in the process of recycling used small-sized electro-waste is toner powder from printers, laser photocopiers, etc. The use of toner in its original purpose, due to the high demands placed on it, is difficult and non-practicable. Possible other use, e.g. as a filler, has not been sufficiently described so far. In the paper published in the previous issue [1], the problem of using recycled toner as a filler of blends and vulcanizates: styrene butadiene rubber (SBR), acrylonitrile butadiene rubber (NBR) and ethylene-propylene diene terpolymer (EPDM) was made. The composition and selected properties of averaged toner from three independent samples of the raw material are presented. It turned out that the content of resins, mainly ester, constituting a polymer binder for ferric and carbon black pigment is high, about 65% by weight. The toner was treated as a substitute for a carbon black filler and was used in the standard mixes used to test the activity of technical carbon black in a given rubber matrix.

In order to compare the properties of blends and vulcanizates, analogous compositions containing technical grade carbon black N330, N550 and N772 were made. Obtained results were discussed in the aspect of the possibility of applying recovered toner as a filler in rubber products.

The use of recycling toner as a filler in non-polar rubber blends, e.g. based on EPDM rubber, is useless. However, the toner used in smaller amounts can be an effective plasticizer for EPDM blends.

It has been possible to use toner as a filler in NBR blends and probably other polar rubbers. The NBR blends improve the processing properties and resistance to thermal aging of vulcanizates [1].

In order to improve the properties of rubber mixtures and vulcanizates described in [1] their composition was improved in such a way that the resins contained in the toner were included as part of the polymer (rubber) mixture, without changing the crosslinking assembly. However, to achieve the total filler amount, after deduction of the resin contained in the toner, the soot N772 was added the same as in blends with commercial carbon blacks. The obtained properties are discussed in this work.

2. Experimental part

2.1 Materials

- KER 1500 – styrene-butadiene rubber (SBR); Synthos Rubbers;
- Keltan 778 – ethylene-propylene-diene rubber (EPDM); Lanxess;

- Keltan 778 – kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM); Lanxess;
- KER N33 – kauczuk akrylonitrylo-butadienowy (NBR); Synthos Rubbers;
- sadze techniczne N330, N550, N772; Orion;
- napętniacz pozyskany z uśrednionego z trzech niezależnych partii toneru (MBm) pozyskanego w wyniku recyklingu elektrośmieci, w tym tonerów oraz drobnego AGD, właściwości podano w [1];
- *N*-cykloheksylo-2-benzotiazolosulfenoamid (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

Składy zmodyfikowanych mieszanek opartych na kauczukach SBR, NBR oraz EPDM podano w tabelach 1–3.

2.2 Composition and preparation of rubber blends and vulcanizates

The compositions of modified mixtures based on SBR, NBR and EPDM rubbers are given in Tables 1–3.

The compounds were prepared in a Banbury type mixer with a 1.2 dm³ chamber volume according to the following procedures:

- SBR mixtures according to ASTM D3191-02;
- NBR mixtures according to ASTM D3187-00;
- EPDM mixtures according to PN-C-04259/09.

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych SBR, cz. mas.

Table 1. Recipe of SBR rubber compounds, phr

Składnik/Component	Mieszanka/Compound					
	SN3	SN5	SN7	SMBm	M1	M4
SBR 1500	100,0				75,50	75,50
ZnO	3,0					
Siarka/Sulfur	1,8					
Stearyna/Stearin	1,0					
MBm	—	—	—	50,00	37,60	37,60

Tabela 2. Skład mieszanek kauczukowych NBR, cz. mas.

Table 2. Recipe of NBR rubber compounds, phr

Składnik/Component	Mieszanka/Compound					
	NN3	NN5	NN7	NMBm	M2	M5
KER N33	100,0				79,40	79,40
ZnO	3,0					
Siarka/Sulfur	1,5					
Stearyna/Stearin	1,0					
MBm	—	—	—	40,00	31,70	31,70

Tabela 3. Skład mieszanek kauczukowych EPDM, cz. mas.**Table 3.** Recipe of EPDM rubber compounds, phr

Składnik/Component	Mieszanka/Compound					
	EN3	EN5	EN7	EMBm	M3	M6
EPDM, Keltan 778	100				65,80	65,80
ZnO	5					
Siarka/Sulfur	1,5					
Stearyna/Stearin	1					
TMTD	1					
Przyspieszacz M Accelerator M	0,5					
MBm	—	—	—	80,00	52,60	52,60

Mieszanki przygotowano w mikserze typu Banbury o pojemności komory 1,2 dm³ 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 i na rozdzielanie o 10%, w przypadku walców na badanie odporności na ścieranie i odkształcenie trwałe o 20%, 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°C (SBR) i 160°C (NBR, EPDM).

2.3. Metodyka badań

- Kinetykę wulkanizacji badano wg PN-ISO 6502, wykorzystano reometr Monsanto MDR 2000.
- Lepkość Mooneya w tym relaksację, wg 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 37:2007, wydłużenie trwałe po zerwaniu oznaczano wg metody własnej.
- Twardość Shore'a (ISO 7619-1:2010), (Zwick 7201).
- Odporność na ścieranie wg Schoppera-Scholbacha (PN-ISO 4649:2007, met. A), (VEB Thuringer Industriewerk Raunstein).

The rubber compounds were vulcanised 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 compression set by 20%, rolls for determination mechanical hysteresis by 40%.

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

2.3. Methods

- The kinetics of vulcanization was studied according to PN-ISO 6502, Monsanto MDR 2000 rheometer was used.
- Mooney viscosity, including relaxation, according to PN-ISO 289-1, was determined with Mooney apparatus MV2000 manufactured by Monsanto.
- Strength properties were tested using the Zwick 1445 rupture machine. Breaking strength (TS_b), $S_{e\ 100\%}$, $S_{e\ 200\%}$, $S_{e\ 300\%}$, elongation at break (E_b) were determined according to PN-ISO 37:2007, elongation at break was determined according to the own method.
- Shore hardness (ISO 7619-1:2010), (Zwick 7201).
- Abrasion resistance according to Schopper-Scholbach (PN-ISO 4649:2007, met. A), (VEB Thuringer Industriewerk Raunstein).
- Resistance to thermal aging according to PN-ISO 188:2000 and PN-ISO 37:2007.
- Hysteresis according to PN-87/C-04289, with the Instron 1115 ripper, head 25 kN.

- Odporność na starzenie cieplne wg PN-ISO 188:2000 oraz PN-ISO 37:2007.
- Histereza wg PN-87 / C-04289, za pomocą zrywarki Instron 1115, głowica 25 kN.

3. Wyniki badań i ich omówienie.

3.1. Lepkość, relaksacja i kinetyka wulkanizacji mieszanek kauczukowych

Wyniki badań lepkości Mooneya – $ML(1+4)$ w 100°C , przebiegu wulkanizacji zmodyfikowanych mieszanek kauczukowych w porównaniu do standardowych zawierających napętniacz MBm oraz sadze techniczne przedstawiono w tabelach: 4 – mieszanki SBR, 5 – mieszanki NBR oraz 6 – mieszanki EPDM.

Lepkość Mooneya początkowa oraz po 4 minutach pomiaru zmodyfikowanych mieszanek (M1–M6) wzrosła w stosunku do mieszanek standardowych z napętniaczem MBm, szczególnie w przypadku mieszanek NBR. Zazwyczaj podobne zmiany w składzie mieszanek, związane ze wzrostem zawartości zespołu sieciującego wobec samego kauczuku nie powodują tak znacznych zmian w lepkości.

Wprowadzenie obok tonera dodatkowo sadzy N772, aby uzupełnić łączną ilość napętniacza do 50 cz. mas., podnosi wartości lepkości Mooneya, co jest oczywiste, ponieważ napętniacze węglowe (sadza) tworzą własną strukturę oddziaływań w mieszankach kauczukowych (oddziaływanie napętniacz–napętniacz).

3. Results and discussion

3.1 Viscosity, relaxation and kinetics of vulcanization of rubber mixtures

The results of Mooney viscosity $ML(1+4)$ tests at 100°C , the process of vulcanization of modified rubber blends in comparison to standard MBm filler blends and technical carbon black are presented in the tables: 4 – blends of SBR, 5 – blends of NBR and 6 – blends of EPDM.

The initial Mooney viscosity and after 4 minutes of measurement of the modified blends (M1–M6) increased compared to the standard blends with the MBm filler, especially for NBR blends. Typically, similar changes in the composition of the blends, associated with an increase in the rubber content of the crosslinker alone do not cause such significant changes in viscosity.

Adding of additional carbon black N772 next to the toner to top up the total amount of filler to 50 phr, increases the Mooney viscosity values, which is obvious, because carbon fillers (soot) form their own structure of interactions in rubber mixtures (filler–filler interactions).

In modified blends M1–M6 the value of stress relaxation coefficient K of the tested blends changes in a predictable way. On the other hand, the modulus of relaxation coefficient α for mixtures of each of the tested rubbers will change in a different way. In SBR M1 blend the value of α coefficient modulus increases significantly in relation to the standard mixture both with MBm filler (SMBm) and with commercial carbon

Tabela 4. Wyniki badań lepkości Mooneya, przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych SBR

Table 4. Results of Mooney viscosity and vulcanization tests of SBR rubber compounds

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	SN3	SN5	SN7	SMBm	M1	M4
$ML(1+0)$, 100°C [MU]	150,4	111,5	103,7	55,0	68,6	89,9
$ML(1+4)$, 100°C [MU]	97,3	70,1	66,9	25,4	26,2	44,8
K [MU]	48,5	31,3	31,5	13,5	14,1	20,3
Relaksacja α [lgMU/lgS] Relaxation α [lgMU/lgS]	–0,300	–0,400	–0,400	–0,500	–0,592	–0,447
M_{\min} [dNm]	3,86	2,32	2,00	0,36	0,54	0,89
M_{\max} [dNm]	21,97	19,23	19,80	3,65	4,40	6,80
ΔM [dNm]	18,11	16,91	17,80	3,29	3,86	5,91
t_{s2} [min]	6,90	8,05	10,53	53,37	50,74	27,36
t_{90} [min]	17,51	16,92	22,90	86,16	90,43	61,87

W mieszankach zmodyfikowanych M1–M6 wartość współczynnika K relaksacji naprężeń badanych mieszanek zmienia się w sposób przewidywalny. Natomiast moduł wartości współczynnika relaksacji α , dla mieszanek każdego z badanych kauczuków zmienia się w odmienny sposób. W mieszance SBR M1 wartość modułu współczynnika α zwiększa się istotnie w stosunku do mieszanki standardowej zarówno z napełniaczem MBm (SMBm), jak i z sadzami komercyjnymi (SN3, SN5, SN7), co oznacza szybszą relaksację mieszanki. Natomiast po dodaniu sadzy N772 (mieszanka M4) obniża się do wartości zbliżonych do mieszanki z sadzami N772 i N550.

black (SN3, SN5, SN7), which means faster relaxation of the mixture. However, after adding soot N772 (mixture M4) it decreases to values similar to those of the mixture with soot N772 and N550.

In the NBR series modified mixtures (M2, M5) also obtain significantly higher values of the coefficient module α . Similarly, after modification of the composition only by strengthening the vulcanization unit (M2), the coefficient module has the highest value.

Modified EPDM (M3, M6) and standard (EMBm) blends show high absolute values of α coefficient in the range of 0.8. Natural rubber blends usually have a coefficient value in the range of 0.2 to 0.3. The value

Tabela 5. Wyniki badań lepkości Mooneya, przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych NBR

Table 5. Results of Mooney viscosity and vulcanization tests of NBR rubber compounds

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	NN3	NN5	NN7	NMBm	M2	M5
$ML(1+0)$, 100°C [MU]	143,9	136,5	113,9	57,8	92,3	107,6
$ML(1+4)$, 100°C [MU]	75,8	77,8	64,7	25,1	34,7	46,1
K [MU]	28,0	31,5	25,7	12,2	18,0	20,8
Relaksacja α [lgMU/lgS] Relaxation α [lgMU/lgS]	-0,500	-0,500	-0,600	-0,600	-0,789	-0,711
M_{min} [dNm]	1,91	1,75	0,81	0,35	0,40	0,59
M_{max} [dNm]	19,77	18,98	13,21	4,98	6,71	9,20
ΔM [dNm]	17,86	17,23	12,40	4,63	6,31	8,61
t_{s2} [min]	2,55	2,47	3,26	13,39	10,6	12,07
t_{90} [min]	21,04	21,14	22,98	40,51	50,13	52,34

Tabela 6. Wyniki badań lepkości Mooneya, przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych EPDM

Table 6. Results of Mooney viscosity and vulcanization tests of EPDM rubber compounds

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	EN3	EN5	EN7	EMBm	M3	M6
$ML(1+0)$, 100°C [MU]	72,4	71,5	64,1	32,9	52,2	67,9
$ML(1+4)$, 100°C [MU]	53,0	52,8	43,3	10,5	12,3	31,9
K [MU]	18,0	18,3	16,4	5,0	5,9	13,7
Relaksacja α [lgMU/lgS] Relaxation α [lgMU/lgS]	-0,500	-0,600	-0,600	-0,800	-0,833	-0,780
M_{min} [dNm]	1,89	1,39	1,25	0,19	0,23	0,60
M_{max} [dNm]	19,86	17,98	16,88	2,61	4,15	6,84
ΔM [dNm]	17,97	16,59	15,63	2,42	3,92	6,24
t_{s2} [min]	2,01	2,16	2,41	28,45	22,43	11,4
t_{90} [min]	12,96	8,89	10,99	36,42	67,10	67,69

W serii NBR mieszanki zmodyfikowane (M2, M5) także uzyskują istotnie wyższe wartości modułu współczynnika α . Podobnie po modyfikacji składu tylko przez uwzględnienie żywicy w części kauczukowej mieszanki (M2) moduł współczynnika ma największą wartość.

Zmodyfikowane mieszanki EPDM (M3, M6) oraz standardowa (EMBm) wykazują wysokie wartości bezwzględne współczynnika α w zakresie 0,8. Mieszanki kauczuku naturalnego mają zwykle wartość współczynnika w zakresie 0,2 do 0,3. Wartość 0,8 świadczy o bardzo dużym udziale składowej lepkościowej i małym składowej sprężystej (elastycznej) w zespolonym module sztywności mieszanki.

Charakter przebiegu wulkanizacji wszystkich mieszanek zawierających napętniacz MBm jest podobny. Obserwuje się tzw. krzywą z modułem maszerującym.

Parametrem charakteryzującym gęstość usieciowania jest ΔM – różnica momentu największego i najmniejszego ($M_{\max} - M_{\min}$). We wszystkich przypadkach gęstość usieciowania mieszanek zmodyfikowanych (M1–M6) są większe niż niezamodyfikowanych (SMBm, NMBm, EMBm). Również we wszystkich przypadkach mieszanki zmodyfikowane poprzez dodanie do MBm sadzy N772 (M4, M5, M6) mają większą gęstość usieciowania niż mieszanki, w których tylko żywicę zawartą w tonerze uwzględniono po stronie składnika polimerowego mieszanki (M1, M3, M4). Mimo wzrostu gęstości usieciowania mieszanek po modyfikacji z napętniaczem MBm, tylko wartości ΔM mieszanek NBR (M2, M5) są bliskie wartościom uzyskanym dla mieszanek z sadzami komercyjnymi.

Ważną właściwością mieszanek kauczukowych jest czas t_{90} , określany jako czas optimum wulkanizacji. We wszystkich mieszankach wzrost zawartości zespółu w odniesieniu tylko do kauczuku nie spowodował skrócenia czasu t_{90} . Obserwuje się wręcz wydłużenie czasu wulkanizacji. Spowodowane zapewne jest to charakterem napętniacza MBm, który zawiera 65% mas. żywic termoplastycznych. W warunkach pomiaru 145–160°C są one ciekłe, stanowią odrębną fazę w układzie i obniżają istotnie mierzony moment na reometrze. Tym też można też tłumaczyć obserwowane długie czasy optimum wulkanizacji.

Pozytywny efekt działania skorygowanych składów wszystkich mieszanek objawia się we wzroście wartości ΔM , który oznacza wzrost gęstości usieciowania.

3.2. Wyniki badania wulkanizatów z omówieniem

3.2.1. Wyniki badań właściwości wulkanizatów SBR

Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych, odporności na ścieranie, gęstości, twardości, odkształcenia trwałego po ścisnieniu, wytrzymałości

of 0.8 indicates a very high share of viscosity component and small elastic component (elastic) in the complex stiffness module of the mixture.

The character of the process of vulcanization of all mixtures containing MBm filler is similar. The so-called curve with the marching modulus is observed.

The parameter characterizing the crosslinking density is ΔM – the difference between the highest and the lowest torque ($M_{\max} - M_{\min}$). In all cases the crosslinking density of modified mixtures (M1–M6) is higher than unmodified ones (SMBm, NMBm, EMBm). Also in all cases the mixtures modified by adding soot N772 (M4, M5, M6) to MBm have a higher crosslinking density than the mixtures in which only the resin contained in toner is taken into account on the polymer component side of the mixture (M1, M3, M4). Despite the increase in crosslinking density of mixtures after modification with MBm filler, only ΔM values of NBR blends (M2, M5) are close to those obtained for mixtures with commercial soot.

An important property of rubber blends is the time t_{90} , defined as the optimum vulcanization time. In all mixtures the increase in the content of the assembly in relation to the rubber only did not shorten the t_{90} time. There is even an increase in the vulcanization time. This is probably caused by the character of the MBm filler, which contains 65% of thermoplastic resins. At temperature 145–160°C they are liquid, constitute a separate phase in the system and significantly reduce the measured torque on the rheometer. This also explains the observed long periods of optimum vulcanization.

The positive effect of the corrected compositions of all mixtures is manifested in an increase in the value of ΔM , which means an increase in crosslinking density.

3.2 Results of the vulcanizates test with discussion

3.2.1. Test results for the properties of SBR vulcanizates

Test results for strength properties, wear resistance, density, hardness, compression set tear strength and hysteresis at compression the SBR vulcanizates are given in Table 7.

As a result of the modification of the composition of SBR blends consisting only in taking into account the toner resin on the polymeric side of the blend, resulting in the correction of the content of the crosslinking unit in relation to the rubber (M1 blend), the hardness increased by 2°ShA, TS_b , strength, S_c modules and the relative elongation at break has decreased. What is surprising, however, is the effect of a significant increase in vulcanizate hardness, even above that of soot vulcanizate N330, due to the addition of soot N772 (M4).

na rozdzieranie oraz histerezę przy ściskaniu wulkanizatów SBR podano w tabeli 7.

W wyniku modyfikacji składu mieszanek SBR polegającej tylko na uwzględnieniu żywicy zawartej w tonerze po stronie składnika polimerowego mieszanki, po-

It does not seem possible that this is the result of direct influence of soot N772 itself, but of its interaction with the MBm filler, especially the resin, which constitutes a significant part of this raw material. With such a clear increase in hardness, it is understandable

Tabela 7. Właściwości wulkanizatów SBR

Table 7. Properties of SBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	SN3	SN5	SN7	SMBm	M1	M4
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore A hardness [°ShA]	67	67	63	56	58	74
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore A hardness after ageing [°ShA]	71	70	66	58	60	78
TS_b [MPa]	21,9	22,4	23,3	4,6	4,7	4,7
TS_b po starzeniu [MPa] TS_b after ageing [MPa]	16,6	22,8	21,2	4,9	4,8	4,8
ΔTS_b [%]	-24	2	-9	7	2	2
E_b [%]	277	360	413	648	620	498
E_b po starzeniu [%] E_b after ageing [%]	233	331	343	595	548	387
ΔE_b [%]	-16	-8	-17	-8	-12	-22
$S_{e\ 100\%}$ [MPa]	4,8	4,3	3,4	1,5	1,7	2,6
$S_{e\ 200\%}$ [MPa]	14,4	11,4	9,4	2,1	2,3	3,3
$S_{e\ 300\%}$ [MPa]		19,4	16,3	2,5	2,6	3,6
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	10	7	10	25		
Odporność na ścieranie – względny ubytek objętości [mm ³] Abrasion resistance – relative volume loss [mm ³]	101	125	137	331	297	400
Odporność na ścieranie – względny ubytek masy [mg] Abrasion resistance – relative mass loss [mg]	116	144	159	354	321	464
Gęstość [g/cm ³] Density [g/cm ³]	1,15	1,15	1,16	1,07	1,08	1,16
Odkształcenie trwałe po ściskaniu [%] Compression set [%]	5,9	4,3	5,0	14,7	10,1	18,4
Rozdzierność kątowna [kN/m] Tear strenght [kN/m]	41,7	47,0	46,0	17,9	18,6	27,1
Histeresa, obciążenie 2,0 kN [%] Hysteresis, load 2,0 kN [%]	21,3	19,5				32,3
Histeresa, obciążenie 1,2 kN [%] Hysteresis, load 1,2 kN [%]			20,6	22,3	19,9	

wodującej też korektę zawartości zespołu sieciującego w odniesieniu do kauczuku (mieszanka M1), w spodziewany sposób zwiększyła się twardość o 2°ShA, wytrzymałość TS_b , moduły S_e oraz zmniejszyło się wydłużenie względne przy zerwaniu. Zaskakujący jest natomiast efekt znacznego wzrostu twardości wulkanizatu, nawet powyżej wartości dla wulkanizatu z sadzą N330, w wyniku dodania sadzy N772 (M4).

Nie wydaje się możliwe, aby był to efekt bezpośredniego działania samej sadzy N772, ale jej współdziałania z napętniaczem MBm, zwłaszcza żywicą stanowiącą znaczną część tego surowca. Przy tak wyraźnym wzroście twardości zrozumiałe jest zmniejszenie się wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz wzrosty modułów S_e . Natomiast wytrzymałość na rozrywanie jest praktycznie na niezmiennym poziomie w stosunku do wulkanizatu (M1).

W wyniku starzenia cieplnego wszystkie trzy wulkanizaty zawierające MBm wykazują wzrost wytrzymałości po starzeniu, co jest to korzystne podczas eksploatacji wyrobów, ponieważ wydłuża znacznie czas ich stosowania. Mimo że procentowy spadek wydłużenia po starzeniu jest większy w mieszankach zmodyfikowanych, szczególnie w wulkanizacie M4, to wartość bezwzględna wydłużenia po starzeniu jest większa niż w przypadku wulkanizatów z sadzami komercyjnymi.

Wulkanizat M1 ma większą odporność na ścieranie oraz wytrzymałość na rozdzieranie i mniejsze odkształcenie trwałe w stosunku do wulkanizatu SMBm. Zmiany te są korzystne, ale właściwości ciągle są znacząco gorsze od uzyskanych dla wulkanizatów zawierających sadze komercyjne. Materiał ten cechuje się także niższą wartością tłumienia względnego (histereza mechaniczna), co jest zaletą w większości zastosowań gumy (większa trwałość przy pracy dynamicznej). Zmiana składu przez uzupełnienie ilości napętniacza sadzą N772 (M4) prowadzi do pogorszenia się tych właściwości z wyjątkiem wytrzymałości na rozdzieranie.

Poprawa ścieralności wulkanizatu M1 jest niewielka, natomiast poprawa odkształcenia trwałego jest wyraźna, wulkanizaty o takiej wartości odkształceniu trwałego mogą być stosowne w wielu wyrobach gumowych o niskich i średnich wymaganiach, jeżeli w aplikacjach tych nie są narażone na ścieranie. Dodatkową zaletą wulkanizatu M1 jest jego niska gęstość.

3.2.2. Wyniki badań właściwości wulkanizatów NBR

Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych, odporności na ścieranie, gęstości, twardości, odkształcenia trwałego po ściskaniu, wytrzymałości na rozdzieranie oraz histerezę przy ściskaniu wulkanizatów NBR podano w tabeli 8.

that the relative elongation at break and the increase in S_e modules decrease. On the other hand, the tear strength is practically unchanged in relation to vulcanizate (M1).

As a result of thermal ageing, all three vulcanizates containing MBm show an increase in strength after ageing, which is advantageous during the operation of the products, as it extends their service life significantly. Although the percentage decrease in elongation after ageing is greater in modified mixtures, especially in M4 vulcanizate, the absolute value of elongation after ageing is greater than in the case of vulcanizates with commercial soot.

M1 vulcanizate has higher abrasion resistance and tear strength and less compression set compared to SMBm vulcanizate. These changes are beneficial, but the properties are still significantly worse than those obtained for vulcanizates containing commercial carbon black. This material is also characterized by a lower value of relative attenuation (mechanical hysteresis), which is an advantage in most rubber applications (longer durability in dynamic operation). The change in composition by supplementing the amount of filler with soot N772 (M4) leads to deterioration of these properties with the exception of tear strength.

Improvement of abrasion resistance of M1 vulcanizate is small, while the improvement of compression set is clear, vulcanizates with such a value of permanent deformation may be suitable in many rubber products with low and medium requirements, if they are not exposed to abrasion in these applications. An additional advantage of M1 vulcanizate is its low density.

3.2.2. Test results for NBR vulcanizates

The results of tests of strength properties, abrasion resistance, density, hardness, compression set, tear strength and hysteresis during compression of NBR vulcanizates are presented in Table 8.

Usually a higher increase in rheometric torque ΔM also increases the hardness of the vulcanizate, this time in the case of the vulcanizate modified by supplementing the vulcanization complex (M2) this effect was not observed. On the other hand, modification also by the addition of soot N772 (sample M5) causes, as in the case of SBR (M4) mixture, a significant increase in hardness, much greater than usual, the same addition of soot N772 alone.

Tensile strength of vulcanizates after modification of compositions (M2, M5) is significantly lower, similarly as in the case of unmodified vulcanizate with

Tabela 8. Właściwości wulkanizatów NBR

Table 8. Properties of NBR vulcanizates

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	NN3	NN5	NN7	NMBm	M2	M5
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore A hardness [°ShA]	69	65	64	55	54	76
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore A hardness after ageing [°ShA]	70	67	64	56	55	76
TS_b [MPa]	31,0	26,8	27,9	11,2	11,4	10,6
TS_b po starzeniu [MPa] TS_b after ageing [MPa]	31,0	27,6	27,6	12,7	11,4	11,1
ΔTS_b [%]	0	3	-1	13	0	5
E_b [%]	464	511	532	735	627	600
E_b po starzeniu [%] E_b after ageing [%]	445	491	489	680	490	565
ΔE_b [%]	-4	-4	-8	-7	-22	-6
$S_{e\ 100\%}$ [MPa]	3,6	3,4	2,8	1,5	1,6	3,4
$S_{e\ 200\%}$ [MPa]	9,3	8,8	6,6	2,2	2,8	4,9
$S_{e\ 300\%}$ [MPa]	17,4	15,8	13,1	4,0	4,6	6,1
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	10	13	15	25		
Odporność na ścieranie – względny ubytek objętości [mm ³] Abrasion resistance – relative volume loss [mm ³]	95	106	108	134	109	183
Odporność na ścieranie – względny ubytek masy [mg] Abrasion resistance – relative mass loss [mg]	110	125	126	149	121	214
Gęstość [g/cm ³] Density [g/cm ³]	1,16	1,18	1,17	1,11	1,11	1,17
Odkształcenie trwałe po ściskaniu [%] Compression set [%]	11,8	10,9	10,9	18,1	11,1	21,3
Rozdzierność kątowa [kN/m] Tear strenght [kN/m]	53,9	51,4	48,6	26,5	26,5	39,5
Histereza, obciążenie 2,0 kN [%] Hysteresis, load 2,0 kN [%]	30,2					29,7
Histereza, obciążenie 1,2 kN [%] Hysteresis, load 1,2 kN [%]	31,6	25,1	26,3	25,2	20,8	

Zwykle większy przyrost momentu reometrycznego ΔM powoduje również zwiększenie twardości wulkanizatu, tym razem w przypadku wulkanizatu zmodyfikowanego poprzez uzupełnienie zespołu wulkanizacyjnego (M2) tego efektu nie zaobserwowano. Natomiast modyfikacja również przez dodanie sadzy N772 (próbka M5) powoduje, podobnie jak w przypadku mieszanki SBR (M4), znaczny wzrost twardości, zdecydowanie większy niż zwykle wywołuje taki sam dodatek samej sadzy N772.

MBm filler. The value of relative elongation at break has decreased, however, it is higher than in the case of vulcanizates with commercial soot. Unexpectedly high value of E_b is shown by vulcanizate M5. With hardness above 75°ShA E_b of 600% is extremely rarely achieved.

Se modules, after modifying the mixture by taking into account the toner resin on the polymer component side (M2), reach slightly higher values than before the

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów po modyfikacji składów (M2, M5) jest istotnie niższa, podobnie jak w przypadku niezmodyfikowanego wulkanizatu z napętniaczem MBm. Obniżeniu uległa wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu, jednak jest ona większa niż w przypadku wulkanizatów z sadzami komercyjnymi. Nadspodziewanie wysoką wartość E_b wykazuje wulkanizat M5. Przy twardości powyżej 75°ShA E_b o wartości 600% jest wyjątkowo rzadko osiąganą.

modification. When soot is added, the N772 (M5) are significantly higher and equal to the soot mixes with active soot N330.

Tabela 9. Właściwości wulkanizatów EPDM

Table 9. Properties of EPDM vulcanizates

Właściwość/Parameter	Mieszanka/Compound					
	EN3	EN5	EN7	EMBm	M3	M6
Twardość Shore'a A [°ShA] Shore A hardness [°ShA]	68	67	62	58	55	75
Twardość Shore'a A po starzeniu [°ShA] Shore A hardness after ageing [°ShA]	69	67	62	57	55	77
TS_b [MPa]	20,4	19,6	19,7	2,7	1,7	4,3
TS_b po starzeniu [MPa] TS_b after ageing [MPa]	19,4	20,0	21,1	2,9	1,9	4,4
ΔTS_b [%]	-5	2	7	7	12	2
E_b [%]	408	511	473	510	463	593
E_b po starzeniu [%] E_b after ageing [%]	355	475	426	527	460	577
ΔE_b [%]	-13	-7	-10	3	-1	-3
$S_{e 100\%}$ [MPa]	3,4	3,3	2,7	0,8	0,9	2,3
$S_{e 200\%}$ [MPa]	8,2	7,1	6,1	0,9	1,0	2,4
$S_{e 300\%}$ [MPa]	13,8	11,0	9,5	1,1	1,1	2,4
Wydłużenie trwałe po zerwaniu [%] Permanent elongation after break [%]	20	25	25	20		
Odporność na ścieranie – względny ubytek objętości [mm ³] Abrasion resistance – relative volume loss [mm ³]	113	134	133	656	998	527
Odporność na ścieranie – względny ubytek masy [mg] Abrasion resistance – relative mass loss [mg]	124	147	146	669	1018	585
Gęstość [g/cm ³] Density [g/cm ³]	1,10	1,10	1,10	1,02	1,02	1,11
Odkształcenie trwałe po ścisnieniu [%] Compression set [%]	10,6	9,6	8,7	12,8	14,2	25,9
Rozdzierność kątowa [kN/m] Tear strenght [kN/m]	46,3	45,3	39,5	10,7	10,8	18,5
Histereza, obciążenie 2,0 kN [%] Hysteresis, load 2,0 kN [%]	24,0	19,6				29,8
Histereza, obciążenie 1,2 kN [%] Hysteresis, load 1,2 kN [%]			13,8	17,8	15,9	

Moduły S_e , po zmodyfikowaniu mieszanki w wyniku uwzględnienia żywicy zawartej w tonerze po stronie składnika polimerowego (M2), osiągają nieco wyższe wartości niż przed modyfikacją. Po dodaniu sadzy N772 (M5) są natomiast zdecydowanie wyższe i równe mieszankom z sadzą aktywną N330.

3.2.3 Wyniki badań właściwości wulkanizatów kauczuku EPDM

Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych, odporności na ścieranie, gęstości, twardości, odkształcenia trwałego po ścisaniu, wytrzymałości na rozdzielanie oraz histerezę przy ścisaniu wulkanizatów EPDM podano w tabeli 9.

Porównując twardości niezmodyfikowanych i zmodyfikowanych wulkanizatów zawierających napełniacz MBm obserwuje się podobne zmiany jak w przypadku serii mieszanek z kauczuków SBR i NBR. Po modyfikacji uwzględniającej żywice w tonerze jako części polimerowe (M6) twardość tym razem nawet się obniża o 2°ShA, natomiast po dodaniu sadzy N772 znacząco wzrasta (M6). Spadek twardości w próbce M3 trudno wytłumaczyć, tym bardziej że gęstość usieciowania mierzona przyrostem modułu reometrycznego jest większa (tabela 6). Natomiast wzrost twardości po dodaniu sadzy N772 (M6) jest podobny jak w przypadku analogicznych wulkanizatów SBR i NBR. Zatem, w każdym z tych przypadków mechanizm działania jest podobny.

Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu M3 nieznacznie maleje w stosunku do wyjściowego wulkanizatu z napełniaczem MBm, a po uzupełnieniu stopnia napełnienia (M6) nieco wzrasta. Przyrost wytrzymałości jest jednak mało znaczący, ponieważ dystans do wyników uzyskanych dla wulkanizatów z sadzami komercyjnymi jest kolosalny. Taką wytrzymałość uzyskuje się, stosując tanie napełniacze mineralne wprowadzone do mieszanki w kilkukrotnie większej ilości.

Właściwości zmodyfikowanych wulkanizatów EPDM zawierających napełniacz MBm nie odbiegają od słabych właściwości wulkanizatu przed modyfikacją. Uzyskane charakterystyki nie pozwalają na zastosowanie odzyskanego toneru jako napełniacza w mieszankach produkcyjnych opartych na kauczuku EPDM.

4. Podsumowanie

W zmodyfikowanych mieszankach SBR (M1, M4) i NBR (M2, M5) zawierających napełniacz MBm istotnie poprawił się stopień usieciowania wulkanizatów, przy zachowaniu długich czasów optimum wulkanizacji.

Poprawa właściwości mieszanki SBR, zmodyfikowanej poprzez ujęcie żywicy zawartej w tonerze jako składnika polimerowego mieszanki (M1) daje szansę zastosowania w jej składzie napełniacza MBm, po dal-

3.2.3 Test results of EPDM rubber vulcanizates

The results of tests of strength properties, abrasion resistance, density, hardness, compression set, tear strength and hysteresis during compression of EPDM vulcanizates are presented in Table 9.

Comparison of hardness of unmodified and modified vulcanizates containing MBm filler shows similar changes as in the case of SBR and NBR rubber blends. After the modification including toner resins as polymeric parts (M6), this time the hardness decreases even by 2°ShA, whereas after the addition of soot N772, the hardness increases significantly (M6). The decrease in hardness in the M3 sample is difficult to explain, especially that the crosslinking density measured by the increase in rheometric modulus is higher (Table 6). On the other hand, the increase in hardness after the addition of soot N772 (M6) is close to that of similar vulcanizates SBR and NBR. Therefore, in each of these cases the mechanism of action is similar.

Tensile strength of M3 vulcanizate slightly decreases in relation to the initial MBm filled vulcanizate, and after filling degree (M6) slightly increases. However, the strength increase is insignificant because the distance to the results obtained for vulcanizates with commercial soot is enormous. Such strength is achieved by using cheap mineral fillers introduced into the mixture in several times greater amounts.

The properties of modified EPDM vulcanizates containing MBm filler do not differ from the weak properties of the vulcanizate before modification. The obtained characteristics do not allow to use the recovered toner as a filler in production blends based on EPDM rubber.

4. Summary

In modified mixtures of SBR (M1, M4) and NBR (M2, M5) containing MBm filler, the degree of crosslinking of vulcanizates improved significantly, while maintaining long vulcanization optimum times.

Improvement of SBR blend properties, modified by taking into account toner resin as a polymer component of the blend (M1), gives a chance to use MBm filler in its composition, after further development of the complex. The use of active carbon black, e.g. N220, for filling modification would enable the use of MBm filler in many rubber applications where high values of hardness and relative elongation at break and tear strength are important.

Properties of NBR blends and vulcanizates containing MBm filler after modification (M2, M5) indicate that they can be used in the production of rubber products, especially when high values of breaking strength are not required.

szym dopracowaniu zespołu. Zastosowanie aktywnej sadzy, np. N220, do modyfikacji napełnienia umożliwiłoby użycie napełniacza MBm w wielu zastosowaniach tego kauczuku, w których ważna jest wysoka wartość twardości i wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz wytrzymałości na rozdzieranie.

Właściwości mieszanek i wulkanizatów NBR zawierających napełniacz MBm po modyfikacji (M2, M5) wskazują na możliwość zastosowania ich w produkcji wyrobów gumowych, szczególnie wtedy, gdy nie są wymagane wysokie wartości odporności na zerwanie.

Stosowanie napełniacza MBm jako napełniacza mieszanek EPDM jest niewskazane – można ewentualnie go użyć jako plastyfikatora.

Wprowadzenie napełniacza MBm do mieszanek wszystkich badanych kauczuków poprawia odporność na starzenie cieplne oraz zwiększa wydłużenie przy zerwaniu.

Projekt dofinansowano ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (nr wniosku 268789, nr umowy GEKON2/O5/268789/26/2016).

The use of MBm filler as a filler of EPDM blends is not recommended – it can be possibly used as a plasticizer.

Introduction of MBm filler to the blends of all tested rubbers improves resistance to thermal aging and increases elongation at break.

The project was co-financed from the funds of the National Centre for Research and Development and the National Fund for Environmental Protection and Water Management (application no. 268789, agreement no. GEKON2/O5/268789/26/2016).

Bibliografia/Literature

1. Dębek C., *Elastomery* 2018, **22**, 1, 19–37.



Errata

W opublikowanym w numerze 1/2018 artykule „Możliwości zastosowania poużytkowych tonerów w mieszanekach kauczukowych” autorstwa Cezarego Dębka omyłkowo nie zamieszczono informacji o finansowaniu projektu, za co przepraszamy. Poniżej zamieszczamy brakującą informację.

Redakcja

Projekt dofinansowano ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (nr wniosku 268789, nr umowy GEKON2/O5/268789/26/2016).

The project was co-financed from the funds of the National Centre for Research and Development and the National Fund for Environmental Protection and Water Management (application no. 268789, agreement no. GEKON2/O5/268789/26/2016).

