

Možnosti spracovávaní odrezkov z korkovo-gumovej zmesi

Possibilities of Processing of Cuttings from Cork - Rubber Mixture

Ing. Andrea Feriancová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Andrej Dubec, PhD.; Ing. Beáta Pecušová

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

V gumárenskom priemysle je veľká pozornosť venovaná opätovnému využitiu opotrebovaných gumových výrobkov. Najpreferovanejším spôsobom využitia gumového odpadu je využitie gumovej drviny ako druhotnej suroviny vo forme plnív pre nové výrobky z gumi. V práci je riešené opätovné využitie korkovo-gumového odpadu z ľahčenej dosky zo sieťovaného kopolyméru E/VAC s prísadou korkovej drviny. Súčasťou práce je príprava uvedeného materiálu vo forme plniva do gumárnských zmesí s cieľom zachovať jej fyzikálno-mechanické vlastnosti, respektíve minimalizovať ich zmeny vzhľadom na úžitkové vlastnosti výrobkov. Pri vzorkách s rôznym obsahom prídavku korkovo-gumovej drviny boli hodnotené a porovnávané zmeny vulkanizačných charakteristík kaučukových zmesí a fyzikálno-mechanické vlastností vulkanizátov.

Kľúčové slová: korkovo-gumová drvina; kaučuková zmes; vulkanizačné charakteristiky; fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

The use of crumb rubber as the secondary raw material is the most preferred use of rubber waste as a filler for new rubber mixtures. The most significant sectors, which are associated with the production of rubber waste are automotive industry and transport. The crumb rubber is a recycle derived from waste rubber in the rubber industry. An addition of crumb rubber as a filler in rubber compounds affects important properties, such as increase of viscosity, decrease of tensile strength, reduction of dynamic properties. The paper deals with the re-use of cork-rubber waste from cellular boards of crosslinked copolymer E/VAC with added cork crumb. Cork crumb was prepared by grinding and sorting of vulcanized waste sieving through sieves having a mesh size of 0.16 mm and 0.2 mm. In relation to the prepared rubber blends, vulcanization and rheological properties were studied (minimum torque M_L , maximum torque M_H , processing safety t_s , optimum vulcanization of $t_{c(90)}$, rate coefficient of vulcanization R_v). Prepared vulcanizates were evaluated from the aspect of physical-mechanical properties (tensile strength, elongation). Scanning electron microscopy SEM was used to evaluate the structure of vulcanizates after break with a cork-rubber crumb in the function of the filler. The addition of cork-rubber crumb decreases a viscosity and rigidity of the mixtures under examination almost proportionally with increasing amounts of the crumb. The onset of vulcanization is slower than standard blend in all samples with the addition of crumb. All blends with cork-rubber crumb have higher optimum vulcanization time, this implies that a tested cork-rubber crumb negatively impacted the curing process; the physical and mechanical properties are satisfactory in the pulp content of 20 phr. The samples with an amount of 30 phr of cork-rubber crumb have already significantly lower tensile strength. The results show that the use of cork-rubber crumb in the rubber mixtures is realistic for applications not requiring good mechanical and dynamic properties.

Key words: cork-rubber crumb; rubber compound; curing characteristics; physicomechanical properties of vulcanizates

Gumový odpad môže byť odpadom i surovinou v závislosti na konkrétnej situácii v reprodukčnom procese. Pokiaľ sa odpad nevyužíva, je odpadom a musí sa likvidovať. Súčasné trendy preferujú využitie odpadu ako druhotnej suroviny čo prináša pozitívny ekonomický a environmentálny prínos [1]. Zdrojom gumového odpadu sú najmä použité plášte a duše pneumatík, tesniace materiály a ďalšie výrobky z gumi (dopravné pásy, antivibračné časti z automobilov, hadice, tesnenia atď.). Najvýznamnejšími odvetvami, ktoré sú spojené s gumárenskou výrobou je automobilový priemysel a doprava. Gumová drvina je recyklát získaný z odpadovej gumi [2 – 4]. Gumová

drvina a granulát sa vyrába rôznymi spôsobmi. Na mechanické mletie slúžia robustné mlecie zariadenia napr. kotúčové rotačné nožové stroje, ktoré viackrát umožňujú získať granulát s rozmermi 0,1 – 0,5 mm. Ďalším spôsobom je kryogénne spracovanie gumového odpadu, pričom sa využíva podchladený vzduch a kvapalný dusík (alebo ich kombinácia) na dosiahnutie teploty nižšej ako teplota skleného prechodu (T_g) kaučukových zložiek. Táto metóda je výhodná pri polymérnych materiáloch s viskoelastickými a elastickými vlastnosťami, ktoré sú odolné voči drveniu pri bežných teplotách [5]. Ďalšou možnosťou získavania gumovej drviny je obrusovanie a následné

spracovanie na triediacich linkách, kde sitá zabezpečujú jeho roztriedenie a vyčistenie. Drvina získaná týmto spôsobom sa používa pre náročnejšie aplikácie do gumárenských zmesí vo výrobe plášťov [2]. Korkový odpad sa využíva na dekoratívne účely, na výrobu korkovo-gumových plátov a dosiek, ktoré sa využívajú ako izolačné materiály z výraznými tlmiacimi účinkami najmä tepelnými, protihlukovými a antivibračnými. Drviny s rôznou veľkosťou častíc sa využívajú najmä v stavebníctve na vyplnenie dutín, v konštrukcií stien a stropov ako tepelnoizolačný a zvuk tlmiaci materiál ako i pri výrobe dosiek na zateplovanie budov a výrobu antivibračných podložiek [3].

Experiment

Spracovávaný bol korkovo-gumový odpad z výroby podrážok obuvi z ľahčenej dosky zo sieťovaného kopolyméru E/VAC s prísadou korkovej drviny. Vlastnosti korkovo-gumovej dosky: hustota $0,28 \pm 0,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, tvrdosť $48 \pm 3 \text{ ShA}$. Korková drvina bola pripravená brúsením zvulkanizovného odpadu a roztriedená preosiatím cez sitá s veľkosťou ôk 0,16 a 0,20 mm.

Gumárenské zmesi boli pripravené v zmysle STN 62 1425 dvojstupňovým miešaním v laboratórnom hnetáči Plastograph® EC plus; Brabender s veľkosťou komory 80 cm^3 , pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ v obidvoch stupňoch. Po prvom aj druhom stupni sa pripravené gumárenské zmesi homogenizovali na laboratórnom dvojvalci [6]. Pripravených bolo 10 kaučukových zmesí s rôznym obsahom korkovo-gumovej drviny vo funkcii plniva v množstve 5, 10, 15, 20 a 30 dsk (tab. 1) a referenčná zmes Vz-Š pripravená s plnivom sadze N121. Zmesi s označením Vz-1 až Vz-5 boli pripravené s plnivom korokovo-gumová drvina 0,160 mm a zmesi s označením Vz-6 až Vz-10 boli pripravené s plnivom korokovo-gumová drvina 0,200 mm.

Tab. 1 Množstvá plnív v pripravených gumárenských zmesiach
Tab. 1 Amount of fillers in the prepared rubber mixtures

Označenie vzorky	Množstvo sadzí	Množstvo korkovo-gumovej drviny	Veľkosť korkovo-gumovej drviny
	Dsk	Dsk	(mm)
Vz-Š	100	0	-
Vz-1	95	5	0,16
Vz-2	90	10	0,16
Vz-3	85	15	0,16
Vz-4	80	20	0,16
Vz-5	70	30	0,16
Vz-6	95	5	0,20
Vz-7	90	10	0,20
Vz-8	85	15	0,20
Vz-9	80	20	0,20
Vz-10	70	30	0,20

Vulkanizačné a reologické charakteristiky (M_L , M_H , t_s , $t_{c(90)}$, R_v) boli skúmané pomocou PRPA 2000; Alpha Technologies, pri teplote $150 \text{ }^\circ\text{C}$, počas 30 min [7]. Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov boli

stanovené v zmysle STN 62 1436 pomocou skúšobného trhacieho stroja Autograph AG-X plus 5 kN; Shimadzu, testovacia rýchlosť $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [8]. Štruktúra vulkanizátov bola skúmaná termoemisným rastrovacím elektrónovým mikroskopom SEM, VEGA 3, TESCAN, Miešanie a analýzy gumárenských zmesí ako aj vulkanizátov sa vykonávalo na pracovisku CEDITEK FPT Púchov.

Výsledky a diskusia

Vulkanizačné charakteristiky

V tab. 2 sú uvedené namerané a vypočítané vulkanizačné charakteristiky, pomocou ktorých sa hodnotil priebeh sírnej vulkanizácie pripravených gumárenských zmesí, ktoré boli porovnávané s referenčnou zmesou Vz-Š. Základnými meranými hodnotami sú: M_L – minimálny krútiaci moment, M_H – maximálny krútiaci moment, t_s – spracovateľská bezpečnosť, $t_{c(90)}$ – optimálna doba vulkanizácie, R_v – koeficient rýchlosti vulkanizácie.

Hodnoty minimálnych a maximálnych krútiacich momentov oproti štandardnej zmesi poklesli, pričom najvyšší pokles M_L bol nameraný pri vzorkách Vz-5 a Vz-10 (t.j. zmes s najvyšším obsahom korkovo-gumovej drviny). Tento fakt môže byť spôsobený chemickou štruktúrou, ako aj rozdielnou veľkosťou častíc drviny voči veľkosti použitých sadzí (N121).

Podobne bola pozorovaná výraznejšie znížená hodnota M_H vo vzorke Vz-1, Vz-5, Vz-10. Nižšie hodnoty krútiacich momentov naznačujú, že vzorky kaučukových zmesí majú nižšiu viskozitu, t.j. korkovo-gumová drvina je menej aktívne plnivo v porovnaní so štandardne použitými sadzami.

Tab. 2 Vulkanizačné charakteristiky kaučukových zmesí
Tab. 2 Vulcanizing characteristics of rubber compounds

Označenie vzorky	M_L	M_H	t_s	$t_{c(90)}$	R_v
	(dN·m)		(min)		(min ⁻¹)
Vz-Š	3,32	20,32	2,67	8,81	16,29
Vz-1	4,11	4,83	4,11	10,24	16,31
Vz-2	1,89	14,92	3,81	9,64	17,15
Vz-3	1,46	11,98	5,95	12,49	15,29
Vz-4	1,21	11,72	6,35	12,57	16,08
Vz-5	0,86	8,79	6,97	14,11	14,01
Vz-6	2,11	16,91	3,64	9,51	17,04
Vz-7	1,73	13,21	5,86	13,49	13,11
Vz-8	1,51	13,49	5,44	11,64	16,13
Vz-9	1,18	11,50	6,32	12,43	16,37
Vz-10	0,88	8,60	7,79	14,02	16,05

Začiatok vulkanizácie a optimálny čas vulkanizácie je pri všetkých vzorkách s prídavkom korkovo-gumovej drviny vyšší. Drvina teda negatívne vplyva na priebeh vulkanizácie (aj začiatok, resp. spracovateľskú bezpečnosť).

Časy sa predlžujú takmer úmerne so zvyšovaním obsahu drvin. Koeficienty rýchlosti vulkanizácie sú mierne nižšie ako pri štandarde, resp. sú porovnateľné (pri vzorkách Vz-1 a Vz-9).

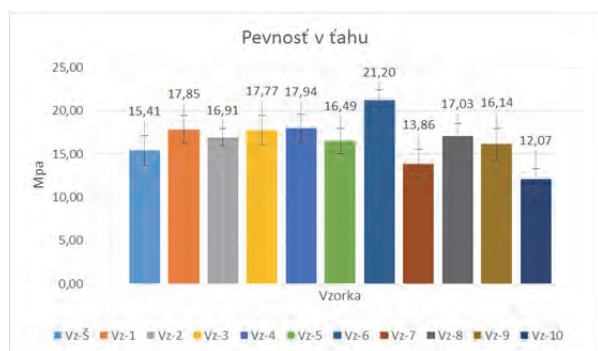
Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

Fyzikálno-mechanické vlastnosti boli stanovené podľa STN 62 1436. Z vylisovaných skúšobných vzoriek sa vysekli skúšobné telieska vo forme obojstranných lopatiek a stanovili sa základné fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov. Namerané hodnoty sú uvedené v tab. 3 a graficky znázornené na obr. 1 – 3.

Tab. 3 Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

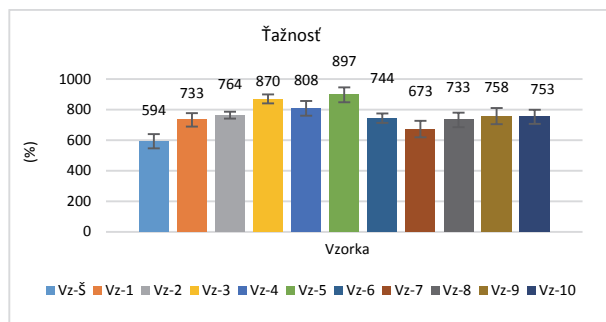
Tab. 3 Physical-mechanical properties of the vulcanizates

Označenie vzorky	Pevnosť v ťahu $\pm$ Sd (MPa)	Ťažnosť $\pm$ Sd (%)	Tvrdosť $\pm$ Sd (IRHD)
Vz-Š	15,41 $\pm$ 1,73	594 $\pm$ 46,48	65,0 $\pm$ 1,1
Vz-1	17,85 $\pm$ 1,57	733 $\pm$ 44,15	61,5 $\pm$ 2,1
Vz-2	16,91 $\pm$ 0,98	764 $\pm$ 22,74	61,0 $\pm$ 2,0
Vz-3	17,77 $\pm$ 1,66	870 $\pm$ 29,59	60,0 $\pm$ 1,0
Vz-4	17,94 $\pm$ 1,68	808 $\pm$ 48,08	60,0 $\pm$ 1,5
Vz-5	16,49 $\pm$ 1,44	897 $\pm$ 48,59	56,0 $\pm$ 1,3
Vz-6	21,20 $\pm$ 1,21	744 $\pm$ 30,71	64,0 $\pm$ 1,5
Vz-7	13,86 $\pm$ 1,67	673 $\pm$ 53,92	61,0 $\pm$ 1,8
Vz-8	17,03 $\pm$ 1,49	733 $\pm$ 47,76	63,0 $\pm$ 0,5
Vz-9	16,14 $\pm$ 1,84	758 $\pm$ 52,66	60,0 $\pm$ 1,5
Vz-10	12,07 $\pm$ 1,22	753 $\pm$ 46,08	56,0 $\pm$ 1,9



Obr. 1 Pevnosť v ťahu pripravených vulkanizátov

Fig. 1 Tensile strength of the prepared vulcanizates



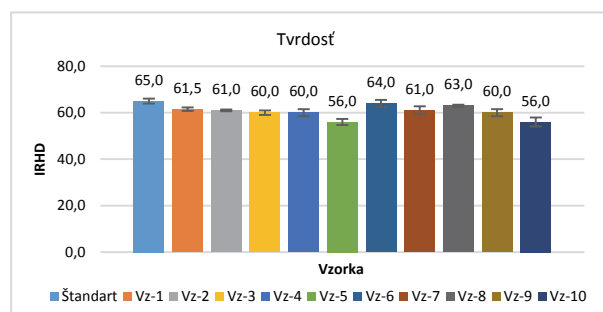
Obr. 2 Ťažnosť pripravených vulkanizátov

Fig. 2 Elongation of the prepared vulcanizates

Z nameraných hodnôt na obr. 1 je zrejmé, že pevnosť v ťahu sa zvýšila pri takmer všetkých vzorkách (mierne nižšie sú pri vzorkách Vz-7 a Vz-10). Je to pozitívne zistenie, najmä pokiaľ by boli vulkanizáty určené pre mechanicky namáhané aplikácie.

Hodnoty ťažností (obr. 2) sú pri všetkých vzorkách v porovnaní so štandardnou zmesou vyššie. Vzorky Vz-4 až Vz-6 majú výrazne vyššie hodnoty, čo môže byť nežiaduce najmä pri aplikáciách, kde sa vyžujú nižšie hodnoty, resp. parametre elasticity. Súvisí to pravdepodobne aj s rôznou veľkosťou častíc drvin (0,200 mm oproti 0,160 mm). Prejavuje sa tu pravdepodobne aj iný stužujúci účinok.

Tvrdosť bola stanovovaná na vyseknutých skúšobných telieskach. Namerané priemerné hodnoty sú znázornené na obr. 3. Hodnoty tvrdosti sú pri skúšaných vzorkách mierne nižšie ako pri štandardnej vzorke.



Obr. 3 Tvrdosť vulkanizátov

Fig. 3 Hardness of the prepared vulcanizates

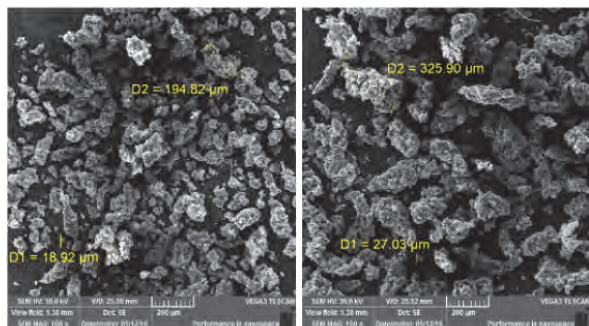
Vzorky Vz-4 a Vz-5 obsahujú vyššie množstvo pridanej drvin. Pri vzorkách Vz-9 a Vz-10 (ktoré majú rovnaký obsah drvin ako vzorky Vz-4 a Vz-5) nie je nárast ťažnosti až taký výrazný.

Najnižšie hodnoty tvrdosti sú pri vzorkách Vz-5 a Vz-10 s najvyšším obsahom drvin (30 disk). Je to pravdepodobne dané tým, že majú výrazne vyššiu veľkosť častíc ako použité plnivo (sadze N121) a teda nižší stužujúci účinok.

Výsledky z elektrónovej mikroskopie SEM

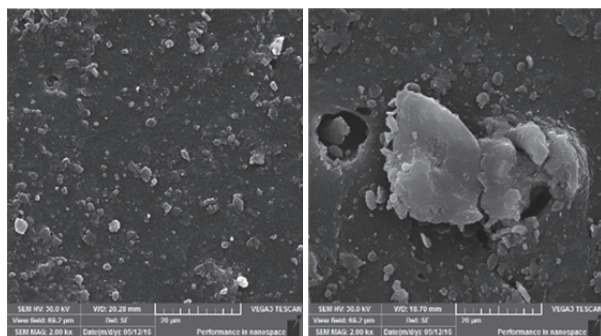
Na hodnotenie štruktúry vulkanizátov s korkovo-gumovou drvinou vo funkcii plniva v lome bola použitá termoemisná rastrovací elektrónová mikroskopia SEM. Na obr. 4 sú uvedené snímky makroštruktúry korkovo-gumovej drvin 0,160 mm (vľavo) a 0,200 mm (vpravo). Veľkosti zosnímaných častíc sa pohybovali v rozmedzí 18,92 – 325,90 μ m. Rozptyl je pomerne široký, čo znamená, že použitá drvina nie je dostatočne homogénna. Homogénnosť, resp. úzka distribúcia častíc môže tiež výrazne ovplyvniť dispergovateľnosť plniva a tým aj výsledné vlastnosti zmesi (či už vulkanizačné alebo fyzikálno-mechanické vlastnosti) [8].

Na obr. 5 – 6 je možné pozorovať, že štandardná vzorka (len so sadzami N121) v porovnaní so vzorkami (Vz-3, Vz-5, Vz-10) s prídavkom korkovo-gumovej drviny má lepšiu a rovnomernejšiu disperziu plniva. Je to dané jednak veľkosťou častíc, keďže sadze N121 majú priemernú veľkosť častíc 20 – 25 nm a použitá drvina má veľkosť častíc 0,160 a 0,200 mm (resp. 160 a 200 μm), teda niekoľkonásobne väčšiu.



Obr. 4 Korkovo-gumová drvina 0,160 mm (vľavo), 0,200 (vpravo) zväčšené 100 $\times$

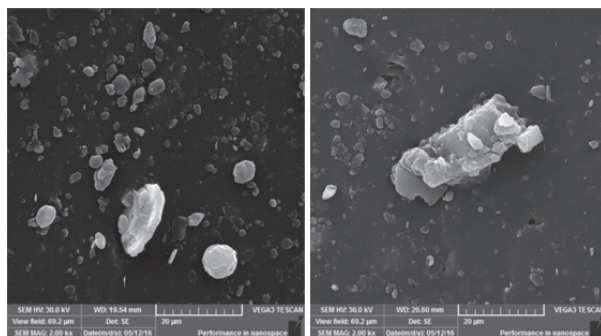
Fig. 4 Cork-rubber crumb 0.160 mm (left), 0.200 (right) magnified 100 $\times$



Obr. 5 Vz-Š (vľavo), vz-3 (vpravo) zväčšené 2 000 $\times$

Fig. 5 Vz-Š (left), vz-3 (right) magnified 2 000 $\times$

Disperzia plnív je ovplyvnená okrem veľkosti častíc aj polaritou kaučuku a plniva. Čím viac sa hodnotami polarít približujú kaučuk a plnivo, tým lepšiu disperziu je možné dosiahnuť.



Obr. 6 Vz-5 (vľavo), vz-10 (vpravo) zväčšené 2 000 $\times$

Fig. 6 Vz-5 (left), vz-10 (right) magnified 2 000 $\times$

Záver

V práci sa riešilo spracovanie korkovo-gumového odpadu s cieľom stanoviť optimálne množstvo substitúcie sadzí korkovo-gumovou drvinou v kaučukových zmesiach bez zhoršenia ich vlastností. Z hodnotenia vulkanizačných charakteristík kaučukových zmesí a fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov je možné uviesť nasledovné závery:

Prídavok korkovo-gumovej drviny znižuje viskozitu a tuhosť skúmaných zmesí takmer úmerne so zvyšovaním množstva drviny; nástup vulkanizácie je pri všetkých vzorkách s prídavkom drviny oproti štandardu neskorší; optimálny čas vulkanizácie majú všetky vzorky s drvinou vyššiu – z toho vyplýva, že skúšaná korkovo-gumová drvina vplyva na vulkanizáciu negatívne; fyzikálno-mechanické vlastnosti sú uspokojivé do obsahu drviny do 20 ds; vzorky s množstvom 30 ds už majú výrazne nižšie hodnoty pevnosti v ťahu.

Z výsledkov vyplýva, že použitie korkovo-gumovej drviny v kaučukovej zmesi je reálne pre aplikácie, kde sa nevyžujú výrazne dobré mechanické a dynamické vlastnosti.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou slovenskej grantovej agentúry KEGA 006TnUAD-4/2014 a VEGA 1/0385/14 a s podporou projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] CÍBIK, B., MACHO, V., LACKO, M., OLŠOVSKÝ, M. Možnosti a perspektívy využitia gumovej drviny ako náhrady časti kaučukov v gumárenských zmesiach. *Plasty a kaučuk*, 45 (2008) 7-8, 196–200.
- [2] ROSINA, Š. a kol. *Gumárska technológia III*. Trenčín : TnUAD, 2005. ISBN 80-969189-1-5.
- [3] MACHO, V., CÍBIK, B., OLŠOVSKÝ, M., MICHÁLEK, J. Možnosti substitúcie časti kaučukov v gumárenských zmesiach gumovou drvinou. In: *Sborník přednášek. 16. mezinárodní konference APROCHEM 2007*. Milovy, 16.–18.4.2007, 2007, s. 2168–2175. ISBN 978-80-02-01891-9.
- [4] ŠPAČEK, J. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Brno: VUT v Brně, 1979.
- [5] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční smery*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2011. 182 s.
- [6] STN 62 1425 Příprava gumárenských zmesí miešaním. 1983.
- [7] STN 62 1416 Stanovenie vulkanizačných charakteristík. 1984.
- [8] STN 62 1436 Guma. Stanovenie ťahových vlastností. 1982.
- [9] SHUANG-YE DAI, GE-YOU AO, MYUNG-SOO KIM. Properties of Carbon Black/SBR Rubber Composites Filled by Surface Modified Carbon Blacks. *Carbon Science*, 8 (2007) 2, 115–119.
- [10] SETUA, D.K., AWASTHI, R., KUMAR, S., PRASAD, M., AGARWAL, K. Scanning electron microscopy of natural rubber surfaces: quantitative statistical and spectral texture analysis using digital image processing. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.), 2010, dostupné na <http://www.formatex.info/microscopy4/1642-1652.pdf>