

Vulkanizačné charakteristiky zmesí prírodného kaučuku so sójovým proteínom

Vulcanization Characteristics of Blends of Natural Rubber with Soy Protein

Ing. Ivan Labaj; doc. Ing. Petra Skalková, PhD.; prof. Ing. Mariana Pajtasová, PhD.; Ing. Slavomíra Božeková, PhD.

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

Práca sa zaoberá prípravou elastomérnych zmesí a študovaním ich vulkanizačných charakteristík. Do prírodného kaučuku (NR) sa zamiešaval ako plnivo sójový proteín izolát (SPI) v množstvách 0; 10; 20; 30; 40 dsk. Na zlepšenie medzifázovej adhézie sa do zmesí pridal dihydrát síranu vápenatého (CSD) v množstve 0 a 2,5 dsk. Na pripravených zmesiach sa študovali vulkanizačné charakteristiky, medzi ktoré patrí koeficient rýchlosti vulkanizácie (R_v), minimálny a maximálny krútiaci moment (M_{min} , M_{max}), optimálna doba vulkanizácie (t_{c90}) a bezpečnosť zmesí (t_{s02}) a tiež ich ovplyvnenie obsahom plniva SPI a sieťovacím činidlom (CSD). Pomocou vulkanizačných charakteristík je možné určiť optimálnu dobu vulkanizácie a zamedziť prevulkanizovaniu zmesi. Pri vulkanizácii kaučukových zmesí je dôležité, aby daná zmes ešte pred začiatkom vulkanizácie vyplnila celú dutinu formy. Pre túto operáciu je dôležitá hodnota bezpečnosti zmesi. Pomocou vulkanizačných charakteristík je možné určiť rýchlosť vulkanizácie a optimálne množstvo plniva pre dosiahnutie najnižších nákladov na vulkanizáciu.

Kľúčové slová: prírodný kaučuk; sójový proteín izolát; dihydrát síranu vápenatého; vulkanizačné charakteristiky

Vulcanization is an important process in rubber blends preparation. Vulcanization is a chemical process, by which the physical properties of natural or synthetic rubber are improved. Every filler influences the properties of rubber blends not only after vulcanization process but also the process alone. Organic and biodegradable fillers have often lower values of thermal stability than inorganic fillers. Vulcanization temperature can have the influence on biodegradable filler properties. This paper deals with curing characteristics of blends consisting of natural rubber and soy protein, while the investigation was performed with and without the presence of calcium sulphate dihydrate (CSD) in the function of the crosslinking agent. Soy protein as a filler is biodegradable and it is made from renewable resources. Calcium from CSD creates bonds with soy protein, whereby it improves interfacial adhesion. The impact of the soy protein filler was visible on the values of the maximum torque (M_{max}). Values of the maximum torque of blends increased with the increasing filler content. With the increasing filler content the values of the scorch time (t_{s02}) and cure time (t_{c90}) decreased. The crosslinking agent has an impact on the values of vulcanization speed indicator, scorch time and cure time. The blend NR/SPI/CSD without filler content had a lower value vulcanization speed indicator than the blend NR/SPI without filler and crosslinking agent content. The scorch time and cure time increased with the addition of the crosslinking agent to blends. The blends with CSD content have continuously decreasing values of vulcanization speed indicator. The highest values of the filler have a positive impact on the cure time because the values of the cure time are lower. Time needed for vulcanization is shorter and the cost of the vulcanization process is lower. From this investigation, it is possible to define the optimum amounts of the filler from the perspective of vulcanization properties. In relation to the optimum amount of filler, 30 phr of filler were determined as the most suitable amount.

Key words: natural rubber; soya protein isolate; calcium sulfate dehydrate; curing properties

V praxi má čistý kaučuk len veľmi obmedzené využitie. Preto sa kombinuje v zmesiach s inými látkami, ako sú plnivá, antioxidanty, plastifikátory, zmäkčovadlá, pigmenty atď. Pripravená zmes sa vulkanizuje pomocou vulkanizačného činidla a tepla na zlepšenie fyzikálnych a chemických vlastností [1]. Vulkanizačné charakteristiky patria medzi dôležité vlastnosti pri príprave gumárenských zmesí. Ich vplyv je možné vidieť na vizuálnej kvalite povrchu výrobkov, ako je nedokonalé zatečenie zmesi do formy, čím sa môže stať, že výrobok stráca

použitelnosť (napr. dezén pneumatiky). Pri použití biodegradovateľnej zmesi sú vulkanizačné charakteristiky dôležité aj z pohľadu správania sa zmesi a bioplňiva v nich počas vulkanizácie. Zvýšená teplota pri vulkanizácii môže viesť k degradácii bioplňiva, alebo k zmenám jeho vlastností. Vplyvom teploty môže bioplňivo zmeniť vlastnosti, kvôli ktorým bolo vybrané pre danú zmes alebo aplikáciu. Nakoľko bioplňivá sú modifikovateľné, čím sa môžu zlepšiť ich vlastnosti, je možné študovať aj pozitívny/negatívny vplyv tejto

modifikácie na vulkanizačné charakteristiky. Sójový proteín, ako plnivo, sa získava z obnoviteľných zdrojov. Biopolyméry, medzi ktoré sójové plnivo tiež patrí, majú často nižšiu odolnosť voči vyšším teplotám ako anorganické plnivá [2 – 4].

Je tiež dôležité stanoviť optimálne množstvo plniva na dosiahnutie najlepších vulkanizačných charakteristík. Sieťovacie činidlo dihydrát síranu vápenatého môže mať významný vplyv na vulkanizačné charakteristiky z dôvodu obsahu síry, ale aj z dôvodu sieťovacej reakcie medzi vápnikom z CSD a plnivom, čím ovplyvňuje vlastnosti zmesi [5, 6].

Experiment

Materiály

Prírodný kaučuk SMR 10 (NR), Kuala Lumpur – Malajzia. Dihydrát síranu vápenatého (CSD) od firmy Brenntag Slovakia. Sójový proteín izolát (SPI) od firmy Green Medical s obsahom min. 90 % proteínu, hustota $0,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Príprava zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD

SPI bol miešaný do matrice NR s prítomnosťou a bez prítomnosti sieťovacieho činidla CSD. Miešanie sa uskutočnilo v dvoch stupňoch v komôrke Brabendra Plasti s objemom 70 cm^3 a pri otáčkach 60 min^{-1} . Teplota miešania prvého stupňa bola 105°C , druhého stupňa 90°C . SPI bol do zmesi pridávaný v rôznych množstvách od 0 po 50 dsk. CSD sa pridal do zmesí v množstve 0 a 2,5 dsk.

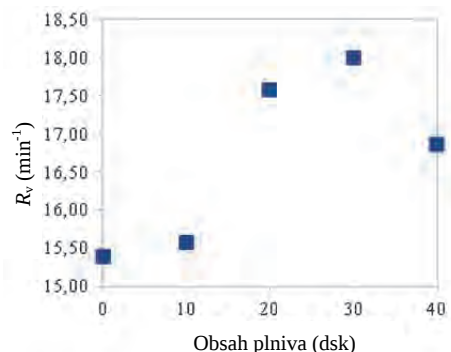
Vulkanizačné charakteristiky

Vlastnosti, ako koeficient rýchlosti vulkanizácie (R_v), minimálny a maximálny krútiaci moment ($M_{\min}$, $M_{\max}$), optimálna doba vulkanizácie (t_{90}) a bezpečnosť zmesí (t_{502}), boli merané pomocou vulkametra RHEOMETER 100 MONSANTO. Z každej zmesi bola zhotovená jedna vzorka. Z výsledných vulkanizačných kriviek sa následne získali potrebné údaje, ktoré boli graficky spracované.

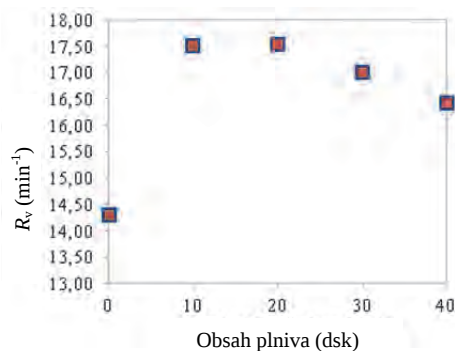
Výsledky a diskusia

Pripravené zmesi NR/SPI a NR/SPI/CSD boli podrobené meraniu vulkanizačných charakteristík, ktoré boli následne graficky spracované a popísané. Na obr. 1 sú spracované hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie (R_v) zmesi NR/SPI bez obsahu sieťovacieho činidla CSD. Najnižšiu hodnotu R_v dosiahla neplnená zmes NR/SPI ($15,38 \text{ min}^{-1}$). Pridaním plniva do zmesi sa hodnoty R_v zvýšili. Pri zmesi s minimálnym obsahom plniva NR/SPI 10 sa hodnota R_v zvýšila o $0,20 \text{ min}^{-1}$. Hodnota R_v stúpala s pribúdajúcim obsahom plniva až do hranice 30 dsk plniva SPI v zmesi. Po prekročení tejto hranice hodnota R_v klesla pri maximálne plnenej zmesi NR/SPI 40. Rozdiel medzi najvyššou (NR/SPI 30 – $17,99 \text{ min}^{-1}$) a najnižšou hodnotou (NR/SPI – $15,38 \text{ min}^{-1}$)

¹⁾ je R_v je $2,61 \text{ min}^{-1}$. S pribúdajúcim množstvom plniva SPI v zmesi mala teda vulkanizácia pomalší priebeh.



Obr. 1 Hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie zmesí NR/SPI
Fig. 1 Values of the vulcanization speed indicator of the NR/SPI blends



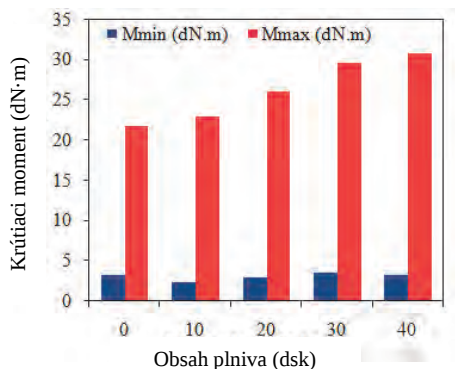
Obr. 2 Hodnoty koeficientu rýchlosti vulkanizácie zmesí NR/SPI/CSD
Fig. 2 Values of the vulcanization speed indicator of the NR/SPI/CSD blends

Na obr. 2 sú graficky spracované hodnoty R_v pre zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD. Z porovnania obr. 1 a 2 je viditeľný výrazný vplyv sieťovacieho činidla CSD. Plnené zmesi s obsahom CSD majú so stúpajúcim obsahom plniva SPI plynulejšie klesanie hodnôt R_v . Najnižšiu hodnotu R_v opäť dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD ($14,31 \text{ min}^{-1}$). Neplnená zmes s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla v porovnaní s neplnenou zmesou NR/SPI dosiahla o $1,07 \text{ min}^{-1}$ nižšiu hodnotu R_v . Pri neplnenej zmesi s obsahom CSD ma teda vulkanizácia rýchlejší priebeh.

Pridaním plniva sa hodnoty R_v zvýšili. Najvyššiu hodnotu, a teda najpomalší priebeh vulkanizácie, dosiahla zmes s obsahom 20 dsk plniva NR/SPI 20/CSD ($17,54 \text{ min}^{-1}$). Porovnaním hodnôt R_v zmesi NR/SPI/CSD a NR/SPI 20/CSD je vidieť nárast o $3,23 \text{ min}^{-1}$. Pri obsahu plniva 10 a 20 dsk sa priebeh vulkanizácie spomalil. Po prekročení 20 dsk plniva v zmesi sa priebeh vulkanizácie začal zrýchľovať.

Z plnených zmesí dosiahla najnižšiu hodnotu R_v maximálne plnená zmes NR/SPI 40/CSD ($16,42 \text{ min}^{-1}$). Na pripravených zmesiach boli skúmané aj hodnoty krútiacich momentov. Na obr. 3 sú graficky spracované namerané hodnoty minimálneho ($M_{\min}$) a maximálneho ($M_{\max}$)

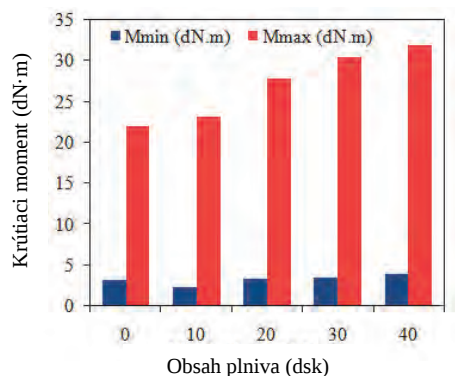
krútiaceho momentu pre zmesi bez obsahu sieťovacieho činidla.



Obr. 3 Hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu zmesí NR/SPI

Fig. 3 Minimum and maximum torque values of the NR/SPI blends

Najnižšiu hodnotu $M_{\min}$ dosiahla najmenej plnená zmes NR/SPI 10 (2,20 dN.m). Neplnená zmes NR/SPI nemala najnižšiu hodnotu $M_{\min}$. Najvyššia hodnota $M_{\min}$ bola nameraná pri zmesi NR/SPI 30 (3,40 dN.m). Z nameraných hodnôt nie je možné jednoznačne určiť závislosť hodnoty $M_{\min}$ od obsahu plniva SPI v zmesi. Hodnoty $M_{\min}$ plnených zmesí do hranice 30 dsk plniva v zmesi stúpali spoločne s narastajúcim obsahom plniva SPI v zmesi, po prekročení 30 dsk hodnota $M_{\min}$ klesla pri zmesi NR/SPI 40. Na obr. 4 sú graficky spracované hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu pre zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD.

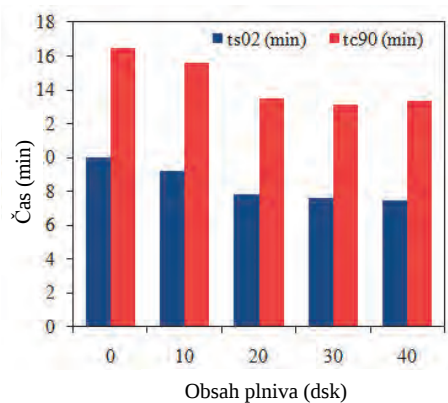


Obr. 4 Hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu zmesí NR/SPI/CSD

Fig. 4 Minimum and maximum torque values of the NR/SPI/CSD blends

Najnižšiu hodnotu $M_{\min}$ opäť dosiahla minimálne plnená zmes NR/SPI 10/CSD (2,30 dN.m). Najvyššia hodnota $M_{\min}$ bola nameraná pri zmesi s maximálnym obsahom plniva NR/SPI 40/CSD (4,00 dN.m). Priebeh nameraných hodnôt bol podobný ako pri zmesiach bez obsahu sieťovacieho činidla CSD, až na maximálne plnenú zmes NR/SPI 40/CSD, pri ktorej hodnota $M_{\min}$ vzrástla. Zmesi s obsahom sieťovacieho činidla CSD dosahovali vyššie hodnoty $M_{\max}$ ako zmesi bez jeho obsahu. Hodnoty $M_{\max}$ sa zvyšovali spoločne so stúpajúcim obsahom plniva v zmesi. Medzi dôležité vulkanizačné charakte-

ristiky patrí aj optimálna doba vulkanizácie (t_{c90}) a bezpečnosť zmesí (t_{s02}). Na obr. 5 sú graficky spracované namerané hodnoty t_{c90} a t_{s02} pre zmesi NR/SPI bez obsahu sieťovacieho činidla. Najvyššia hodnota t_{s02} bola nameraná pri neplnenej zmesi NR/SPI (10,06 min.). Hodnoty t_{s02} sa znižovali spoločne so stúpajúcim obsahom plniva SPI v zmesi. Do hranice 20 dsk plniva v zmesi hodnoty t_{s02} výrazne klesli (NR/SPI 20 – 7,85 min.). Po prekročení hranice 20 dsk je možné sledovať ustálenie nameraných hodnôt t_{s02} . Z pohľadu spracovateľskej bezpečnosti zmesí (t_{s02}) je najvýhodnejšia neplnená zmes NR/SPI. Z nameraných hodnôt optimálnej doby vulkanizácie na obr. 5 je vidieť, že so stúpajúcim obsahom plniva SPI v zmesi sa hodnoty t_{c90} znižovali. Najvyššiu hodnotu t_{c90} dosiahla neplnená zmes NR/SPI (16,56 min.) a najnižšiu hodnotu zmes NR/SPI 30 (13,22 min.).

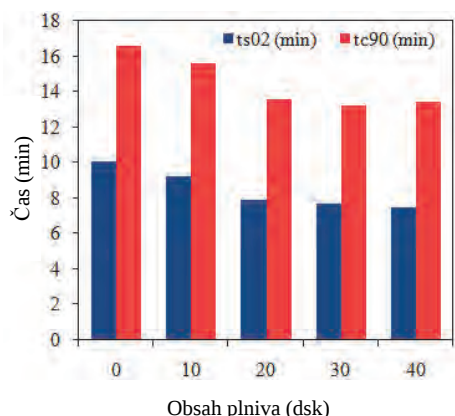


Obr. 5 Hodnoty bezpečnosti zmesí a optimálnej doby vulkanizácie zmesí NR/SPI

Fig. 5 Values of the scorch time and cure time of the NR/SPI blends

Rozdiel medzi najvyššou a najnižšou nameranou hodnotou t_{c90} je 3,34 min. Pri maximálne plnenej zmesi NR/SPI 40 bol zaznamenaný mierny nárast optimálnej doby vulkanizácie (nárast o 0,19 min. v porovnaní so zmesou NR/SPI 30). Z hľadiska nákladov na vulkanizáciu zmesi by bola najvýhodnejšia zmes NR/SPI 30. Z nameraných hodnôt vyplýva, že plnivo do obsahu 20 dsk výrazne ovplyvňuje nielen hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesí, ale aj hodnoty optimálnej doby vulkanizácie.

Namerané hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesí (t_{s02}) a optimálnej doby vulkanizácie (t_{c90}) zmesí s obsahom 2,5 dsk dihydrátu síranu vápenatého (CSD) sú znázornené na obr. 6. Najvyššiu nameranú hodnotu t_{s02} dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD (11,75 min.). Z porovnania hodnôt t_{s02} neplnených zmesí NR/SPI a NR/SPI/CSD je možné vidieť vplyv sieťovacieho činidla. Zmes s obsahom 2,5 dsk CSD (NR/SPI/CSD) dosiahla o 1,69 min. vyššiu hodnotu t_{s02} ako zmes bez jeho obsahu (NR/SPI). Pridaním minimálneho množstva plniva (NR/SPI 10/CSD) sa hodnota t_{s02} znížila na hodnotu 8,68 min. (zníženie o 3,07 min.). Pri zmesi NR/SPI 20/CSD bolo zaznamenané mierne zvýšenie hodnoty t_{s02} (8,98 min.). S ďalším zvyšovaním obsahu plniva v zmesi hodnoty t_{s02} opäť klesali (NR/SPI 30/CSD – 8,33 min., NR/SPI 40/CSD – 8,11 min.).



Obr. 6 Hodnoty bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie zmesi NR/SPI/CSD

Fig. 6 Values of the scorch time and cure time of the NR/SPI/CSD blends

Z nameraných údajov plnených zmesí je možné vysloviť záver, že hodnoty t_{s02} oscilujú okolo hodnoty 8,5 min. Rozdiel medzi zmesami NR/SPI/CSD a NR/SPI 40/CSD je 3,64 min., čo je vyšší pokles ako pri zmesiach bez obsahu sieťovacieho činidla CSD. Porovnaním nameraných hodnôt bezpečnosti zmesi (t_{s02}) z obr. 5 a obr. 6 je vidieť, že sieťovacie činidlo ovplyvňuje namerané hodnoty, ktoré sú v prípade zmesí s obsahom CSD vyššie. Pridaním sieťovacieho činidla CSD do zmesi sa zvýšili tiež hodnoty optimálnej doby vulkanizácie (v porovnaní so zmesami bez obsahu CSD). Najvyššiu hodnotu optimálnej doby vulkanizácie (t_{c90}) dosiahla neplnená zmes NR/SPI/CSD (18,74 min.). Pridaním minimálneho množstva plniva SPI do zmesi sa hodnota t_{c90} znížila o 4,35 min. (NR/SPI 10/CSD). So zvyšujúcim sa obsahom plniva v zmesi sa hodnoty optimálnej doby vulkanizácie znižovali. Najnižšiu hodnotu t_{c90} dosiahla maximálne plnená zmes NR/SPI 40/CSD (14,20 min.). Namerané údaje optimálnej doby vulkanizácie pre plnené zmesi s obsahom 2,5 dsk sieťovacieho činidla oscilujú okolo hodnoty 14,37 min. Zaujímavé je aj prejavenie sa rovnakého efektu pri optimálnej dobe vulkanizácie, ako aj pri spracovateľskej bezpečnosti zmesi, kedy hodnota zmesi NR/SPI 20/CSD mierne stúpla. Pridaním 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD do zmesi sa nielen zvýšili hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie, ale čiasť sa aj stabilizovali.

Záver

Práca bola zameraná na štúdium vlastností zmesí prírodný kaučuk a sójový proteín izolát s obsahom a bez obsahu 2,5 dsk sieťovacieho činidla CSD. Študoval sa vplyv plniva SPI a sieťovacieho činidla CSD na vulkanizačné charakteristiky zmesí.

Vplyv plniva je viditeľný najmä na nameraných hodnotách maximálneho krútiaceho momentu (M_{max}), ktoré sa so stúpajúcim množstvom plniva v zmesi zvyšovali, ale aj na hodnotách spracovateľskej bezpečnosti zmesi

a optimálnej doby vulkanizácie. So stúpajúcim množstvom plniva v zmesi sa hodnoty bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie znižovali.

Obsah sieťovacieho činidla v zmesi vplýval na hodnotu koeficientu rýchlosti vulkanizácie, spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie. Neplnená zmes s obsahom CSD dosiahla o $1,07 \text{ min}^{-1}$ nižšiu hodnotu ako neplnená zmes bez jeho obsahu. Plnené zmesi s obsahom CSD majú plynulejšie klesanie hodnôt koeficientu rýchlosti vulkanizácie. Pridaním CSD do zmesi sa hodnoty spracovateľskej bezpečnosti zmesi a optimálnej doby vulkanizácie zvýšili v porovnaní so zmesami bez jeho obsahu.

Z výsledkov je možné vyvodit' záver, že vyšší obsah plniva v zmesi má pozitívny vplyv na optimálnu dobu vulkanizácie, nakoľko sa znižuje potrebný čas na dosiahnutie optima ale aj ekonomické náklady na vulkanizáciu. Nevýhodou vyššieho obsahu plniva v zmesi je zníženie spracovateľskej bezpečnosti zmesi, ktorá by mohla mať nepriaznivý vplyv na formovanie výrobku vo forme pri vulkanizácii (tzv. zatekanie do formy). Ako optimálne množstvo plniva z pohľadu vulkanizačných charakteristík sa javí množstvo 30 dsk.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] MARK, J. E. et al. *The Science and Technology of Rubber*. Waltham, USA: Elsevier, 2013. ISBN: 978-0-12-394584-6.
- [2] RYAN, M. et al. Thermal stability of soy protein isolate and hydrolysate ingredients. *Food Chemistry*, 108 (2008) 2, 503–510.
- [3] BRENTIN, R., SARNACKE, P. *Rubber compounds a market opportunity study*. Midland USA: Omni Tech International, 2011, p. 88.
- [4] FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 11, 1457–1596.
- [5] TZI-BUN, N.G. *Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology*. In Intech, 2011, chapter XX. Functional Properties of Soybean Food Ingredients in Food Systems, p. 345–366. ISBN 978-953-307-219-7.
- [6] WU, Q., SELKE, S., MOHANTY, K. A.: Processing and Properties of Biobased Blends from Soy Meal and Natural Rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (2007) 10-11, 1149-1157.
- [7] STN 62 1425: *Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.
- [8] STN 62 1416: *Stanovenie vulkanizačných charakteristík*. 1984.
- [9] SKALKOVÁ, P. et al. Effect of Filler on Curing Characteristic of NR/Cellulose Blends. *Hutnické listy*, 67 (2014) 3, 98–101. ISSN 0018-8069.
- [10] SKALKOVÁ, P., LABAJ, I. Study of Mechanical Properties of NR/Biopolymer Blends. *Hutnické listy*, 67 (2014) 3, 60–64. ISSN 0018-8069.