

Štúdium vplyvu ílového minerálu vo funkcii plniva na vlastnosti gumárenskej zmesi

Study the Effect of Clay Mineral as Filler on Properties of Rubber Blend

Ing. Beáta Pecušová; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Andrea Feriancová, PhD.; Ing. Darina Ondrušová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.

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

Článok sa zaoberá vlastnosťami pripravených modifikovaných a organomodifikovaných foriem ílového minerálu – montmorillonitu (MMT) a štúdiom ich vplyvu na vlastnosti gumárenskej zmesi. Montmorillonit je prírodný minerál, ktorý má širokú aplikáciu v mnohých priemyselných odvetviach. Patrí do skupiny dioktaedrických smektitov štruktúrneho typu 2:1. Vlastnosti pripravených Ca^{2+} a Co^{2+} modifikovaných foriem MMT a ich organomodifikovaných foriem na báze urýchľovačov sírnej vulkanizácie boli študované pomocou termickej analýzy. Pripravené formy MMT Ca, MMT Co, MMT Ca-V a MMT Co-V boli použité vo funkcii plniva do reálnych gumárenských zmesí ako čiastočná náhrada používaného plniva (sadzí), pričom sa študoval ich vplyv na vulkanizačné charakteristiky a spracovateľskú bezpečnosť u pripravených gumárenských zmesí. Namerané hodnoty boli porovnané s hodnotami referenčnej gumárenskej zmesi používanej v gumárenskej praxi. Výsledky poukazujú na možnosť čiastočnej náhrady používaného plniva na báze ílového minerálu za ekologickú formu pri zachovaní kvality pripravených zmesí.

Kľúčové slová: montmorillonit; ílové minerály; kaučuk; plnivá; vulkanizačné charakteristiky

The paper deals with the study of the impact of clay mineral as filler on properties of rubber blends. It is connected with the preparation of modified and organo-modified clay minerals using montmorillonite clay mineral and moreover it deals with the use of this mineral in the rubber industry. Montmorillonite is a major clay mineral, which has a wide application in many industrial branches. It belongs to the group of dioctahedral smectite minerals. Characteristics of prepared modified and organo-modified clay minerals are based on the sulphur accelerator of curing and they were studied using the thermal analysis (DTA, TG) in the temperature range of 30 – 1200 °C. The DTA curves of modified forms of MMT Ca sample and MMT Co sample exhibited the maximum endothermic peaks at a temperature of ~133 °C and ~134 °C. The overall mass losses are following: 17.46 % and 15.79 %, respectively. Change in organo-modified forms was also observed in DTA curves. In the case of MMT Ca-V sample, it was in the range of ~239 – 348 °C and in the case of MMT Co-V sample, it was in the range of ~234 – 341 °C. The overall mass losses of organo-modified clays are following: 16.06 % and 16.07 %, respectively. Montmorillonite was used for the preparation of real rubber blend where it represented a partial replacement of the commonly used carbon black filler and then, the effect on the curing characteristics of prepared rubber blend with the given clay mineral was studied. Curing characteristics of tread rubber blends are evaluated on the basis of rheological records of vulcanization curves relating to given blends. The minimum torque (M_L), the maximum torque (M_H), the safety of rubber blends (t_s) and optimal time of vulcanization (t_{C90}) were evaluated in relation to curing characteristics. Two modified forms of the clay mineral (MMT Ca, MMT Co) and two organo-modified forms of clay mineral (MMT Ca-V, MMT Co-V) with the increased amounts of 1 phr were used as filler for the preparation of tread rubber blends. Evaluation of the thermal analysis provides the information on the thermal stability of prepared clay mineral samples. The curing characteristics of tread rubber blends with clay mineral fillers were evaluated and compared with reference rubber blend sample according to standards. From the measured values, it can be seen that the dithiophosphate accelerator (V) was intercalated into organo-modified clay mineral and this process led to curing acceleration.

Key words: montmorillonite; clay minerals; rubber; fillers; curing characteristics

Vo funkcii plniva pre gumárenské zmesi sa z dôvodu zníženia ceny výrobkov a ekologizácie používajú íly a ílové minerály. Ílové minerály sú hydratované kremičitany s vrstevnatou štruktúrou. Medzi významné ílové minerály patrí napr. kaolinit, saponit a montmorillonit.

Montmorillonit (MMT) patrí do skupiny dioktaédric-kých smektitov s expandujúcou štruktúrou. Základnou štruktúrnou jednotkou je trojvrstvie tvorené dvoma nepretržitými sieťami tetraédrov s centrálnymi atómami Si^{4+} , medzi ktorými je uložená jedna oktaédrická sieť

s centrálnymi atómami Al^{3+} . Vo svojej štruktúre majú výraznú substitúciu, čo spôsobuje existenciu výrazného záporného vrstvomého náboja, ktorý je kompenzovaný prítomnosťou vymeniteľných kationov (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) v medzivrství [1]. K dôležitým a prospešným vlastnostiam ílových minerálov patrí: veľký merný povrch, katalytická účinnosť, schopnosť absorbovať vodu a polárne organické molekuly, schopnosť napučiavať, schopnosť fixovať kationy, ktorých modifikovaním je možné prispieť k zefektívneniu technologických postupov [2]. Vďaka týmto vlastnostiam sa ílové minerály uplatňujú v mnohých odvetviach priemyslu – v naftovom a cementárskom priemysle, pri výrobe krmív, papiera, potravín, gumy, plastov, umelej kože, pri výrobe farieb a pigmentov, porcelánu, hrubej a jemnej keramiky. V behúňových zmesiach autoplášťov zlepšujú adhéziu pneumatiky k mokrej vozovke a adhéziu k oceľovým kordom. Sú to minerály, ktoré pozitívne vplyvajú aj na životné prostredie: pohlcovaním nežiaducich látok, izoláciou prostredia, znižovaním energetickej náročnosti, ovplyvňovaním technologických procesov [3].

Experiment

Príprava modifikovaného a organomodifikovaného ílového minerálu

Vzorka prírodného bentonitu, ktorá pochádzala z ložiska Jelšovský potok, sa drvila v maziari a následne presitovala cez sito s veľkosťou oka 0,040 mm. Majoritným minerálom prírodného bentonitu je minerál montmorillonit, ktorý sa vyskytuje prevažne v sodno-vápenatej forme. Preto bola pripravená monoiónová vápenatá forma montmorillonitu z roztoku chloridu vápenatého s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Prebytočné soli sa vymyli destilovanou vodou, kým reakcia s roztokom dusičnanu strieborného nebola negatívna na chloridové anióny. Následne bola vzorka podrvená a presitovaná cez sito s veľkosťou oka 0,040 mm. Z vápenatej formy MMT Ca sa pripravila rovnakým spôsobom ďalšia modifikovaná forma Co^{2+} iónov, a to z roztoku chloridu kobaltnatého s koncentráciou $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na prípravu organomodifikovaných foriem ílového minerálu sa použili organické zlúčeniny použité v gumárskom priemysle ako urýchľovače sírnej vulkanizácie na báze ditiofosfátu (V), ktoré boli pripravené nasycovaním z plynnej fázy vybraných urýchľovačov do medzivrstvia modifikovaného ílového minerálu. Všetky práce boli vykonané na pracovisku FPT v Púchove.

Metódy identifikácie a charakterizácie ílových minerálov

Modifikovaný a organomodifikovaný ílový minerál bol charakterizovaný termickou metódou (DTA, TG). DTA, TG záznamy boli merané na Derivatographe MOM Budapest v teplotnom intervale $30 - 1\,200^\circ\text{C}$, pri rýchlosti ohrevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Príprava behúňových gumárenských zmesí

Behúňové gumárenské zmesi boli pripravené dvojstupňovým miešaním dvoch typov kaučukov s ostatnými prísadami na laboratórnom hnetacom stroji typu Plastograf Brabender, v komore s objemom 70 cm^3 a rýchlosťou miešania 50 min^{-1} , v zmysle platnej normy [4]. Stanovenie vulkanizačných charakteristík bolo vykonané na vulkametri Monsanto 100 po odstáti gumárenskej zmesi minimálne 24 hodín. Pracovalo sa normalizovaným postupom pri teplote 150°C s dobou zapisovania vulkanizačnej krivky 60 min. podľa STN 62 1416, 1984 [5]. Označenie behúňových gumárenských zmesí je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Označenie behúňových gumárenských zmesí

Tab. 1 Designation of tread rubber blends

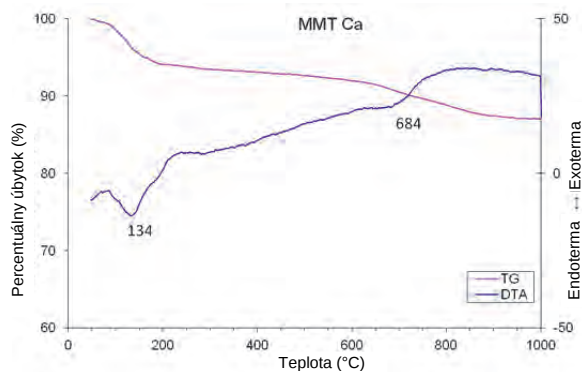
Označenie behúňových gumárenských zmesí		
ozn.	s obsahom plniva	(dsk)
R	sadze N 339	87
LB 1	MMT Ca	1
LB 2	MMT Ca-V	1
LB 3	MMT Co	1
LB 4	MMT Co-V	1

Výsledky a diskusia

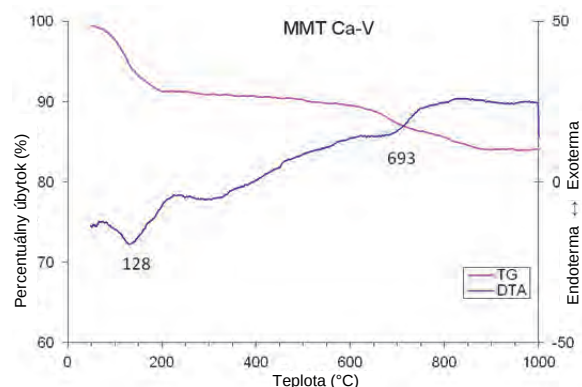
Termická analýza modifikovaného a organomodifikovaného ílového minerálu

Modifikovaný ílový minerál, konkrétne MMT Ca a MMT Co, a organomodifikovaný ílový minerál, konkrétne MMT Ca-V a MMT Co-V, boli študované metódami termickej analýzy (DTA, TG) v teplotnej oblasti $30 - 1\,200^\circ\text{C}$. Príslušné termoanalytické záznamy vzoriek sú uvedené na obr. 1–4. Na DTA krivkách modifikovaných foriem je pozorovaný endotermický pík pri vzorke MMT Ca s maximom $\sim 133^\circ\text{C}$ a pri MMT Co s maximom $\sim 134^\circ\text{C}$, čo súvisí s uvoľňovaním molekúl H_2O v medzivrstvovom priestore. Tento proces dehydratácie prebieha v rozmedzí teplôt $20 - 300^\circ\text{C}$. V teplotnom intervale $400 - 800^\circ\text{C}$ dochádza v montmorillonite k procesu dehydroxylácie, počas ktorého sa zo štruktúry ílového minerálu uvoľňujú OH^- ióny. Celkový hmotnostný úbytok vzoriek MMT Ca a MMT Co predstavuje 17,46 % a 15,79 % hmotnosti materiálu [6–7].

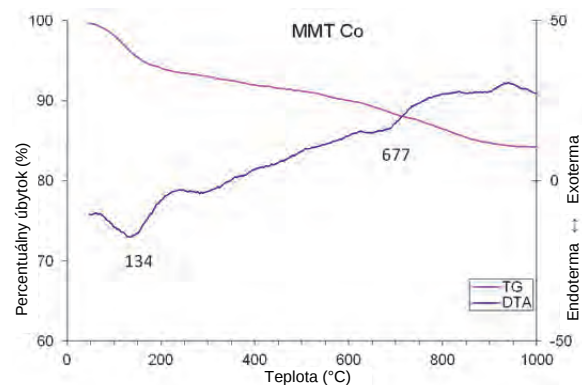
Zmena pri organomodifikovaných formách na báze ditiofosfátov bola zaznamenaná na DTA krivkách pri vzorke MMT Ca-V v rozmedzí $\sim 239 - 348^\circ\text{C}$ a pri vzorke MMT Co-V v rozmedzí $\sim 234 - 341^\circ\text{C}$. Tieto endotermické efekty možno priradiť procesu desorpcie medzivrstvovej vody a ditiofosfátu. Celkový hmotnostný úbytok vzoriek MMT Ca-V a MMT Co-V predstavuje 16,06 % a 16,07 % hmotnosti materiálu [8–10].



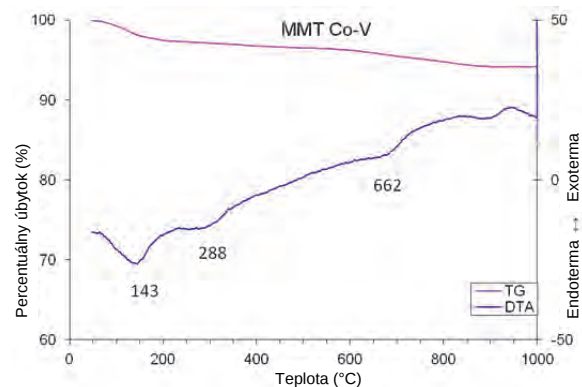
Obr. 1 TG/DTA krivka vzorky MMT Ca
Fig. 1 TG/DTA curve for MMT Ca sample



Obr. 2 TG/DTA krivka vzorky MMT Ca-V
Fig. 2 TG/DTA curve for MMT Ca-V sample



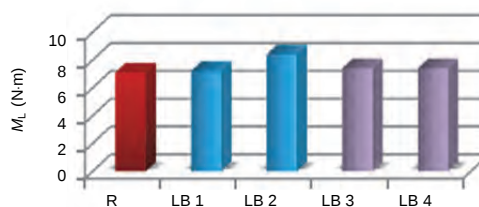
Obr. 3 TG/DTA krivka vzorky MMT Co
Fig. 3 TG/DTA curve for MMT Co sample



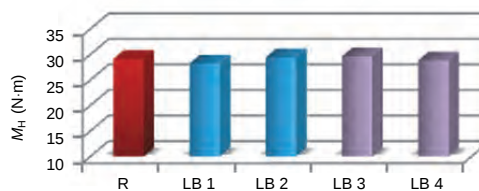
Obr. 4 TG/DTA krivka vzorky MMT Co-V
Fig. 4 TG/DTA curve for MMT Co-V sample

Vulkanizačné charakteristiky behúňových gumárenských zmesí

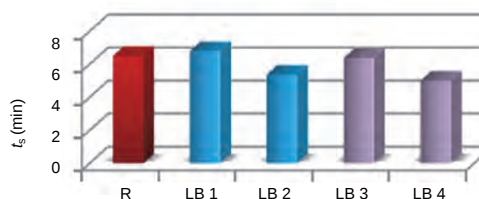
Vulkanizačné charakteristiky behúňových gumárenských zmesí sa hodnotili z reologických záznamov vulkanizačných kriviek daných zmesí. Hodnotili sa nasledovné vulkanizačné charakteristiky: najmenší krútiaci moment M_L , najväčší krútiaci moment M_H , spracovateľská bezpečnosť zmesi t_s a optimálna doba vulkanizácie t_{c90} . Namerané hodnoty najmenšieho krútiaceho momentu M_L (obr. 5) a najväčšieho krútiaceho momentu M_H (obr. 6) sú u všetkých zmesí takmer porovnateľné s referenčnou behúňovou gumárenskou zmesou R. Vyššie namerané hodnoty boli u zmesí LB 2 s obsahom plniva MMT Ca-V a LB 4 s obsahom plniva MMT Co-V. Hodnoty spracovateľskej bezpečnosti t_s (obr. 7) a optimálnej doby vulkanizácie t_{c90} (obr. 8) je u zmesí LB 2 a LB 4 nižšia v porovnaní s R, čo má priaznivý vplyv na proces vulkanizácie.



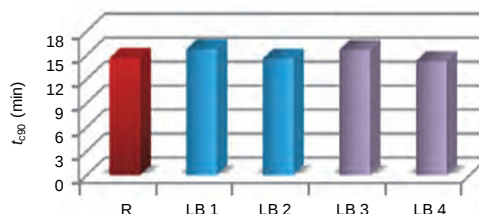
Obr. 5 Najmenší krútiaci moment gumárenských zmesí
Fig. 5 Minimum torque of rubber blends



Obr. 6 Najväčší krútiaci moment gumárenských zmesí
Fig. 6 Maximum torque of rubber blends



Obr. 7 Bezpečnosť gumárenských zmesí
Fig. 7 Safety of rubber blends



Obr. 8 Optimálna doba vulkanizácie gumárenských zmesí
Fig. 8 Optimal time of rubber blends curing

Záver

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu pripravených modifikovaných a organomodifikovaných foriem ílového minerálu MMT ako plniva na vlastnosti behúňových gumárenských zmesí. Modifikované formy ílového minerálu, konkrétne MMT Ca, MMT Co a organomodifikované formy MMT Ca-V, MMT Co-V boli študované metódami termickej analýzy (DTA, TG) v teplotnej oblasti 30 – 1 200 °C. Na DTA krivkách boli pozorované endotermické efekty, ktoré zodpovedajú procesu dehydratácie a dehydroxylácie. Z TG kriviek sa zistili hmotnostné úbytky vzoriek. Vyhodnotený výsledky poskytli informáciu o termickej stabilite pripravených foriem ílového minerálu MMT, ktoré boli ďalej použité ako plnivo do reálnych gumárenských zmesí. U pripravených behúňových gumárenských zmesí boli hodnotené vulkanizačné charakteristiky v zmysle platných noriem, ktoré boli následne porovnávané s hodnotami referenčnej zmesi s plnivom sadzí typu N 339. Z nameraných hodnôt vyplýva, že prítomnosť organomodifikovaných foriem ílového minerálu v gumárenských zmesiach urýchlil proces vulkanizácie.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou grantovou agentúrou KEGA 006TnUAD-4/2014 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 2001. ISBN 80-223-1547-8.
- [2] ČÍČEL, B., NOVÁK, I., HORVÁTH, I. *Mineralógia a kryštalochémia ílov*. Bratislava: Veda, 1981.
- [3] BADÍK, M. a kol. *Správa o stave životného prostredia žilinského kraja*. 1. vyd. Žilina: Slovenská agentúra životného prostredia Banská Bystrica, 1999. 6 s.
- [4] STN 62 1425 *Príprava behúňových gumárenských zmesí*. 1984.
- [5] STN 62 1416 *Stanovenie vulkanizačných charakteristík na vulkametri*. 1984.
- [6] FERIANCOVÁ, A. et al. Spectral and thermal properties of clays modified by organic compounds on base of sulphenamide. *Chemické listy*, 106 (2012) 6, 515.
- [7] BALEK, V. et al. Thermal characterization of montmorillonite clays saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2008) 1, 191–197.
- [8] PALIESKOVÁ, J. et al. Thermal properties of fillers based on organoclays in the polymeric materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 119 (2015) 2, 939–943.
- [9] BALEK, V., et al. Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (2006) 3, 617–623.
- [10] HEDLEY, C.B., YUAN, G., THENG, B.K.G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied clay science*, 35 (2007) 3-4, 180–188.

Zprávy o možných fúziích zvyšují hodnotu oceláren

Börsen-Zeitung

19.08.2016

Investoři v Evropě sází na dále velmi omezitelnou peněžní politiku centrální banky USA, a tím i na delší fázi nízkých úroků. Tyto vyhlídky podporují náladu kupovat, což žene akciové trhy nahoru. Tomu napomáhají i spekulace o fúziích v ocelářském průmyslu, které vystřelily nahoru akcie Salzgitter a Thyssenkrupp. Koluje zpráva, že se oba koncerny nacházejí uprostřed vládou podporovaných rozhovorů o sloučení svých ocelářských divizí. Akcie Salzgitter v posledních dnech stouply o 6,2 % na 29,80 € a akcie Thyssenkrupp o 3,1 % na 21,62 €. Oba koncerny ovšem taková jednání popřely. Na surovinových trzích již barel ropy Brent opět stojí víc než 50 USD. Spekuluje se o brzké dohodě zemí těžících ropu o snížení její těžby.

Velká zakázka pro Steelwind Nordenham

Stahl Aktuell

31.08.2016

Dánská firma Dong Energy pověřila při stavbě svého čtvrtého offshore větrného parku Borkum Riffgrund 2 výrobou fundamentů znovu Steelwind Nordenham. Přitom budou poprvé dodávány tak zvané Transition Pieces. Se svými 450 MW výkonu by měla větrná elektrárna v německém Severním moři dodávat v roce 2019 proud pro 460 000 domácností. Celkově zde bude pro stavbu použito 36 tis. tun oceli. Ocelové polotovary dodá sárský výrobce hrubých plechů Dillinger. K objemu zakázky nebyly sděleny žádné podrobnosti. Podstatné ale je, že Steelwind Nordenham bude touto zakázkou plně vytížen až do začátku roku 2018.