

WPLÝW BIOSKŁADNIKÓW NA PRZYŚPIESZONE STARZENIE CIEPLNE WULKANIZATÓW

Karol Niciński, Jan Mężyński, Marek Tulik

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów, k.nicinski@ipgum.pl

Streszczenie. Przedstawiono wyniki wstępnych badań, mających umożliwić oszacowanie wpływu olejów roślinnych (rzepakowego, słonecznikowego i sojowego) na właściwości przetwórcze mieszanek i właściwości fizykochemiczne wulkanizatów, w których skład wchodzi kauczuki: izoprenowy (IR), butadienowo-styrenowy (SBR) i chloroprenowy (CR). Scharakteryzowano właściwości reologiczne mieszanek kauczukowych, określono wpływ poszczególnych olejów na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów, odporność na starzenie w podwyższonej temperaturze w porównaniu z mieszankami z tradycyjnymi zmiękcaczami otrzymywanymi z ropy naftowej oraz zmiękcaczami estrowymi. Pozytywne wyniki, jakie uzyskano wskazują na celowość prowadzenia dalszych, rozszerzonych prac związanych ze stosowaniem olejów roślinnych w konkretnych rozwiązaniach technicznych (biorąc pod uwagę coraz korzystniejsze relacje cenowe ropy naftowej i surowców odnawialnych).

Słowa kluczowe: olej roślinny, zmiękcacz, bioskładnik, guma

WSTĘP

Zmiękczacze i plastyfikatory odgrywają istotną rolę w technologii przetwarzania mieszanek kauczukowych. Szacuje się, że ich udział w produktach przemysłu gumowego sięga ok. 30% ogólnej masy wytworów. Substancje te ułatwiają operacje przetwórcze oraz obniżają koszty produkcji wytworu (szczególnie w przypadku znacznego udziału napelnaczy w mieszance). Ponadto, poprawiają dyspersję składników mieszanki, obniżają lepkość i temperaturę mieszania (zwiększają bezpieczeństwo przetwórstwa), a także modyfikują właściwości wulkanizatów.

Dużą grupę zmiękcaczy stanowią substancje otrzymywane z ropy naftowej. Ze względu na bardzo dobrą mieszalność z kauczukiem najlepsze okazały się oleje aromatyczne otrzymywane jako produkty uboczne w procesie selektywnej rafinacji frakcji olejowych ropy naftowej. Niestety, badania toksyczności tych olejów wykazały, że zawierają one do 17% wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)

uznanych za substancje rakotwórcze, a tym samym niekorzystnie wpływające na zdrowie ludzi oraz środowisko naturalne. Producenci zostali zobowiązani do eliminowania olejów wysokoaromatycznych z wyrobów gumowych, a w szczególności z opon i artykułów technicznych znajdujących się w kontakcie z wodą i żywnością.

Obecnie prace nad zastąpieniem olejów wysokoaromatycznych zawierających rakotwórcze WWA dotyczą głównie produkcji opon. Obszerne badania w kierunku znalezienia olejów zastępczych przyniosły rezultat w postaci produktów alternatywnych oferowanych przez kompanie naftowe [Pocklington 1998, Wadie 1999, Nielsen 2002].

Oprócz zmiękaczy otrzymywanych z ropy naftowej i innych produktów syntetycznych, przy wytwarzaniu mieszanek kauczukowych wykorzystuje się również, choć w minimalnym stopniu, substancje pochodzenia roślinnego. Biorąc pod uwagę czynniki ekonomiczne (rosnące ceny ropy naftowej) oraz to, że oleje roślinne zaliczyć można do surowców odnawialnych, należy poszukiwać możliwości ich szerszego zastosowania w technologii gumy. Ważną kwestią w zakresie tego typu badań jest ocena wpływu substancji pochodzenia roślinnego na starzenie wulkanizatów. Zmiękzacze roślinne mogą bowiem pogarszać odporność gumy na starzenie ze względu na obecne w ich składzie kwasy zawierające sprzężone wiązania podwójne. W ostatnich latach ukazało się kilka prac związanych z wykorzystaniem różnych olejów roślinnych w mieszkankach kauczukowych [Kukreja i in. 2002, 2003] oraz różnych patentów, jednak w żadnej z publikacji nie poruszano zagadnień związanych ze starzeniem się tego typu produktów.

CEL BADAŃ

Celem pracy było określenie wpływu zmiękaczy pochodzenia roślinnego (surowych olejów roślinnych: rzepakowego, słonecznikowego i sojowego otrzymanych przez tłoczenie lub tłoczenie i ekstrakcję oleju z miazgi nasiennej) na wybrane właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczuków: izoprenowego, butadienowo-styrenowego i chloroprenowego.

METODYKA

Wpływ olejów roślinnych na właściwości mieszanek i wulkanizatów oceniano w odniesieniu do właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających zmękacze tradycyjne.

Wszystkie mieszanki kauczukowe stanowiące przedmiot badań wykonano na walcach laboratoryjnej w sposób powtarzalny (uwzględniając dla każdej serii różnice wynikające z właściwości kauczuku).

Dla mieszanek kauczukowych oznaczano: lepkość Mooneya za pomocą lepkościomierza z wirnikiem ścinającym, charakterystykę wulkanizacji za pomocą wulkametr z oscylującym rotorem.

Dla badanych wulkanizatów określono: twardość Shore'a A, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, temperaturę kruchości, zmiany wytrzymałości, wydłużenia i twardości po przyspieszonym starzeniu cieplnym $70^{\circ}\text{C} \times 70 \text{ h}$.

WYNIKI BADAŃ

Przed rozpoczęciem prób laboratoryjnych oszacowano parametry rozpuszczalności dla badanych olejów i porównano z parametrami rozpuszczalności kauczków. Zastosowano metodę cząstkowych udziałów grup funkcyjnych Van Krelevena oraz metodę Hoya [Van Kreleven 1997].

Analizując wyniki uzyskane dla mieszanek kauczuku izoprenowego, zaobserwowano istotny wzrost lepkości mieszanki jedynie w przypadku surowego oleju sojowego. Badane oleje roślinne nie miały wpływu na przebieg wulkanizacji. Nie zaobserwowano znaczących zmian t_2 oraz t_{90} . Wytrzymałość na rozciąganie była niższa jedynie w przypadku surowego oleju słonecznikowego. Wydłużenie przy zerwaniu było również nieznacznie mniejsze w przypadku zastosowania oleju słonecznikowego. Surowe oleje rzepakowy i sojowy zwiększały podatność wulkanizatów na wydłużenie. Zamiana miękczacza nie powodowała zmiany twardości, podobnie jak nie miała wpływu na temperaturę kruchości wulkanizatu. Zastosowane oleje roślinne nie wpływały negatywnie na właściwości wulkanizatów po przyspieszonym starzeniu cieplnym.

Rozpatrując właściwości mieszanek SBR z dodatkiem miękczaczy roślinnych można stwierdzić, że badane oleje: nie wpływają na lepkość mieszanek (jedynie surowy olej słonecznikowy powoduje jej nieznaczny wzrost); nie zmieniają zasadniczo parametrów wulkanizacji; niewielkie w tym przypadku skrócenie t_2 i t_{90} o minutę jest korzystne w procesie technologicznym, a mieści się w bezpiecznym zakresie; nie powodują znaczących zmian podstawowych warunków wytrzymałościowych (wyjątkiem jest surowy olej słonecznikowy); nie wpływają na twardość wulkanizatów; nie zmniejszają znacząco przedziału elastyczności wulkanizatów. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu oraz twardości po starzeniu są zbliżone do tych, jakim ulega wulkanizat zawierający olej naftowy, w przypadku olejów roślinnych są nawet mniejsze. Przykładem jest wulkanizat z olejem słonecznikowym.

Z analizy danych uzyskanych dla mieszanek kauczuku chloroprenowego wynika, że dodatek miękczaczy roślinnych nie zmienia generalnie warunków wulkanizacji, podobnie jak podstawowych właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów. Spadek wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu jest widoczny w przypadku próbki zawierającej surowy olej rzepakowy. Temperatura kruchości próbek badanych z olejami roślinnymi jest do 10°C niższa w porównaniu z próbką odniesienia zawierającą ftalan dibutyli. Zmiany właściwości wytrzymałościowych są również porównywalne.

W badanych układach nie obserwowano migracji miękczacza na powierzchnię.

WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki wstępnych badań wskazują na możliwość stosowania olejów roślinnych w mieszankach kauczukowych. Można je uznać za zadowalające w stopniu, który uzasadnia możliwość kontynuacji prac na potrzeby konkretnych rozwiązań technologicznych i uzyskać powtarzalne wyniki badań.

Wyniki przyspieszonych badań starzeniowych (w zakresie przeprowadzonych pomiarów) na ogół nie wykazują niekorzystnego wpływu badanych olejów na właściwości wulkanizatów.

PIŚMIENNICTWO

- Pocklington J. 1998. Safer alternatives to aromatic process oils. *Tire Technol. Int.*, 43–47.
- Nielsen S., 2002. Non-labelled process oils for the tire and rubber industries. *Tire Technol. Int. Ann. Rev.*, 126–8.
- Wadie J. 1999. New unlabelled process oils for the tyre and rubber industry. Mobil Oil Company Ltd., UK, TyreTech 99, Paper 6.
- Guma – poradnik inżyniera i technika (praca zbiorowa) 1981, wyd. 2 popr. i uaktualnione, WNT, Warszawa, 176
- Kukreja T.R., Kumar D., Prasad K., Chauham R.C., Choe S., Kurdu P.P. 2002. Optimization of physical and mechanical properties of rubber compounds by response surface methodology – Two component modelling using vegetable oil and carbon black. *Eur. Polym. J.* 38, 1417–1422.
- Kukreja T.R., Chauham R.C., Choe S., Kurdu P.P. 2003. Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: studies on castor oil and other vegetable oils. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 1574–1578.
- Kureja T.R., Kundu P.P. 2002. Surface modification of carbon black by vegetable oil – its effect on the rheometric, hardness, abrasion, rebound resilience, tensile, tear and adhesion properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 256–260.
- Van Krevelen D.W. 1997. Properties of polymers; Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, Amsterdam.

INFLUENCE OF BIOCOMPONENTS ON ACCELERATED THERMAL AGEING
OF VULCANISATES

Summary. There are presented results of preliminary investigations on the influence of vegetable oils (rapeseed, sunflower and linseed oil) on physical properties of rubber compounds and vulcanisates. Isoprene (IR), butadiene-styrene (SBR) and chloroprene (CR) rubber compounds were investigated. Rheological properties of the compounds obtained were characterized and the influence of individual oils on the strength properties of vulcanisates and accelerated ageing were determined in comparison to the compounds with traditionally used softeners (ester and obtained from crude oil).

Key words: vegetable oil, plasticizer, bio-component, rubber