

# Alternatívne plnivá na báze priemyselných odpadov a ich materiálová aplikácia

*Ing. Ivan Labaj<sup>1</sup>, prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.<sup>1</sup>, Ing. Juliana Vršková<sup>1</sup>,  
prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.<sup>1</sup>, Ing. Marcel Kohutiar<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Trenčianska univerzita A. Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, Katedra materiálových technológií a environmentu,  
ivan.labaj@fpt.tnuni.sk*

## Abstrakt

*Príspevok je zameraný na štúdium vlastností elastomérnych zmesí, v ktorých sú bežne používané plnivá (sadze, silika) nahradené alternatívnymi plnivami na báze dvoch druhov priemyselných odpadov z energetiky a sklárskej výroby. U pripravených polymérnych systémov boli študované reologické vlastnosti, vulkanizačné charakteristiky, ako aj tvrdosť a odrazová pružnosť vulkanizátov, ktoré sú dôležitými parametrami pri ich priemyselnej aplikácii. Výsledné vulkanizáty s obsahom alternatívnych plnív vykazujú zlepšenie vlastností, najmä nízky valivý odpor a vysokú odrazovú pružnosť, pri súčasnom zachovaní optimálnych hodnôt tvrdosti. Surovinová náhrada umožnila zjednodušenie zloženia elastomérskej zmesi bez potreby aplikácie zmäkčovadiel, čo spolu s nízkou cenou použitých alternatívnych plnív na báze druhotných surovín môže priniesť výrazný ekonomický efekt v podobe zlacnenia výsledného produktu. Nezanedbateľný je aj ekologický aspekt materiálového zhodnotenia odpadných surovín z energetiky a sklárskej výroby ako náhrady klasických plnív.*

## Úvod

Priemyselná výroba sa obvykle spája s nežiadúcou produkciou rôznych druhov odpadov. Primárnou snahou, a súčasne povinnosťou priemyselných podnikov je hľadať účinné pôsobý eliminácie týchto odpadných produktov, alebo nové technológie ich materiálového, či energetického využitia. Viaceré v technologickej praxi používané postupy nedokážu vznik odpadov z výroby úplne eliminovať, častokrát však umožňujú vzniknutý odpad cieľovými chemickými procesmi previesť do formy vedľajšieho produktu s vysokou chemickou čistotou. Uvedené postupy však samostatne neriešia vážne problémy s hromadením odpadných produktov, ktoré sú narastajúcou záťažou pre firmy. Dôležitá je preto snaha hľadať účinné možnosti materiálového zhodnotenia vyprodukovaných odpadov a vedľajších produktov v iných odvetviach priemyslu. Vysoko účinným postupom môže byť aplikácia vybraných druhov priemyselných odpadov vo funkcii vstupnej suroviny pre výrobu nových materiálov a výrobkov, ktoré často svojimi vlastnosťami prevýšia kvalitatívne parametre tradične vyrábaných produktov. Výhodou materiálových aplikácií odpadov vo funkcii alternatívnych prísad je častokrát ich nízka cena v porovnaní s bežne používanými surovinami a súčasne ľahká dostupnosť aj vo veľkých množstvách [1]. Článok sa zaoberá aplikáciou dvoch druhov priemyselných odpadov vo funkcii alternatívnych plnív do elastomérnych zmesí, ako úplná náhrada bežne používaných plnív – sadzí.

## 1 Experimentálna časť

### 1.1 Príprava elastomérnych zmesí

Vo funkcii elastomérskej matrice pre prípravu zmesí bol použitý prírodný kaučuk typu SMR 10, ktorý okrem schopnosti biodegradácie má množstvo ďalších vynikajúcich komplexných vlastností (vysoká pevnosť, dobrá spracovateľnosť) [2]. Alternatívne plnivá boli pred pridávaním do zmesi vysušené na konštantnú hmotnosť a plnivo pochádzajúce zo sklárskej výroby bolo podvrvené. Následne boli použité na prípravu elastomérnych zmesí ako úplná náhrada bežne používaných plnív (siliky a sadzí).

Percentuálny obsah alternatívnych plnív v pripravených zmesiach vzhľadom na hmotnosť celej zmesi je uvedený v Tabuľke 1. Dva typy elastomérnych zmesí boli pripravené dvojstupňovým miešaním pri teplote 90 °C v laboratórnom mixéri Plastograf Bradender. Po oboch stupňoch miešania bola vykonaná dodatočná homogenizácia na laboratórnom dvojvalci. Medzi jednotlivými stupňami miešania aj pred stanovením reologických vlastností sa nechala zmes odležať 24 hodín pri laboratórnej teplote [2, 3].

**Tabuľka 1 Percentuálny obsah alternatívnych plnív v pripravených elastomérnych zmesiach**

Názov zmesi	Alternatívne plnivo (hm.%)	
	Z energetiky	Zo sklárskej výroby
Zmes 1	25	16
Zmes 2	25	13

## 1.2 Štúdium vlastností elastomérnych zmesí a vulkanizátov

Vlastnosti pripravených elastomérnych zmesí a vulkanizátov boli skúmané v špecializovaných laboratóriách na Fakulte priemyselných technológií v Púchove. Reologické vlastnosti ako minimálny a maximálny krútiaci momenta vulkanizované charakteristiky - optimálna doba vulkanizácie ( $t_{c90}$ ) a spracovateľská bezpečnosť zmesi ( $t_{s02}$ ), boli stanovené na prístroji Analyzátor gumárenských procesov RPA 2000. Skúmaný bol aj priebeh vulkanizačných kriviek, ktoré sa získali priamo ako výstup z reometra. Reometrické stanovenie sa uskutočnilo pri teplote 150 °C počas 20 minút. Po vulkanizácii vzoriek vo vulkanizačnom pneumatickom lise LabEcon 600 bola u vulkanizátov študovaná tvrdosť v jednotkách IRHD a odrazová pružnosť. Tvrdosť vulkanizátov bola stanovená s použitím ručného tvrdomera so stupnicou IRHD a odrazová pružnosť bola testovaná na zariadení Polymertest [4, 5].

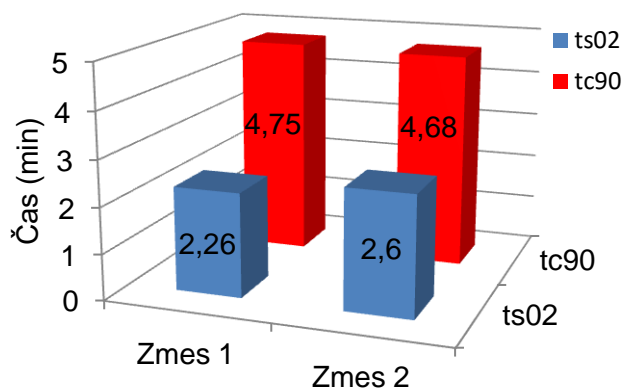
## 2 Výsledky a diskusia

### 2.1 Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky elastomérnych zmesí

Stanovené hodnoty reologických vlastností a vulkanizačných charakteristík pripravených gumárenských zmesí sú uvedené v Tabuľke 2 a graficky znázornené na Obrázku 1. Vulkanizačné krivky sú uvedené na Obrázku 2.

**Tabuľka 2 Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky pripravených elastomérnych zmesí**

Názov zmesi	Bezpečnosť zmesi $t_{s02}$ (min)	Optimum vulkanizácie $t_{c90}$ (min)	Min. krútiaci moment $M_{min}$ (dNm)	Max. krútiaci moment $M_{max}$ (dNm)
Zmes 1	2,26	4,75	1,05	10,41
Zmes 2	2,60	4,68	1,22	10,40

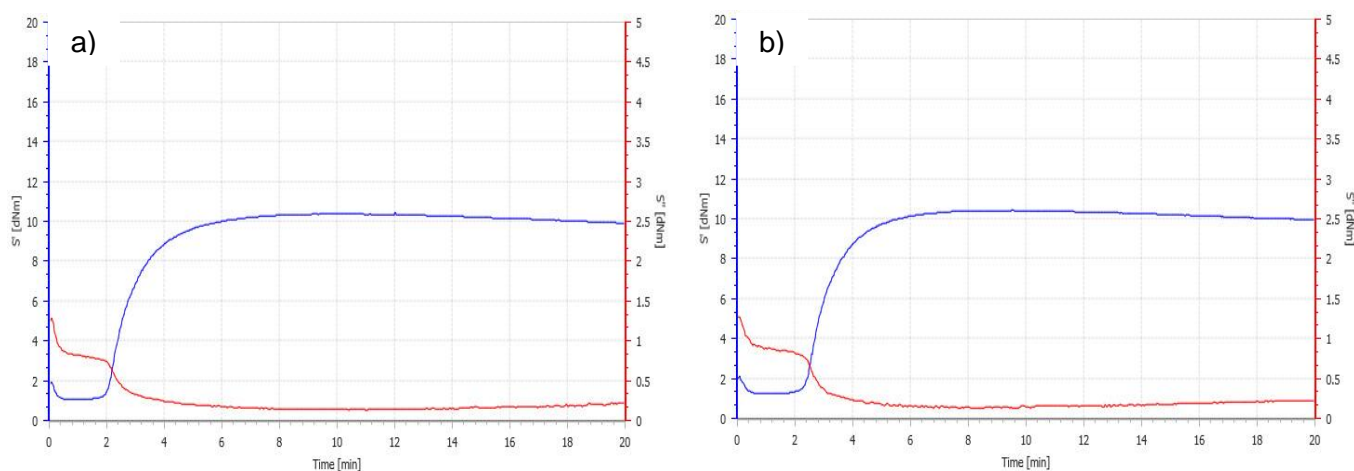


**Obrázok 1 Vulkanizačné charakteristiky pripravených elastomérnych zmesí**

Z nameraných hodnôt spracovateľskej bezpečnosti zmesi  $t_{s02}$  je možné pozorovať vplyv alternatívneho plniva zo sklárskej výroby, kedy s jeho narastajúcim obsahom v zmesi došlo k miernemu poklesu hodnôt spracovateľskej bezpečnosti. Optimálna hodnota spracovateľskej bezpečnosti  $t_{s02}$  elastomérskej zmesi je dôležitá pre jej priemyselnú aplikáciu. Predstavuje čas potrebný na dokonalé zatečenie elastomérskej zmesi do všetkých častí formy, ktoré sa musí uskutočniť ešte pred samotným vulkanizačným procesom. Príliš vysoká hodnota  $t_{s02}$  a následne aj nárast celkového optimálneho času vulkanizácie  $t_{c90}$  však zbytočne predlžuje vulkanizačný proces a zvyšuje ekonomické náklady na výrobu. U elastomérskej zmesi (Zmes 1) s vyšším obsahom alternatívneho plniva zo sklárskej výroby je súčasne možné pozorovať mierny nárast hodnoty optimálnej doby vulkanizácie  $t_{c90}$ . Mierne spomalenie procesu vulkanizácie môžeme pripísať vplyvu alternatívneho plniva zo sklárskej výroby a jeho pH (vyšší obsah  $\text{SiO}_2$ ) [6]. Podľa autorov [7] alternatívne plnivo z energetiky naopak mierne znižuje hodnoty optima vulkanizácie, čím urýchľuje vulkanizačný proces. Kombináciou oboch alternatívnych plnív dochádza k určitej eliminácii tohto účinku alternatívneho plniva z energetiky na proces vulkanizácie.

Hodnota maximálneho krútiaceho momentu  $M_{\max}$  elastomérskej zmesi charakterizuje tuhosť zmesi po vulkanizačnom procese [8]. Porovnaním hodnôt maximálneho krútiaceho momentu pripravených elastomérskej zmesí s bežnými reálnymi gumárenskými zmesami s obsahom sadzí je možné vyvodiť záver, že použité alternatívne plniva možno zaradiť do skupiny polostužujúcich až nestužujúcich plnív.

Na Obrázku 2 sú zobrazené vulkanizačné krivky kaučukových zmesí s obsahom alternatívnych plnív, získané ako výstup z reometra. Vulkanizačné krivky v prípade oboch zmesí majú takmer identický priebeh, zmena obsahu alternatívneho plniva zo sklárskej výroby teda mala zanedbateľný vplyv na tvar vulkanizačnej krivky. U vulkanizačných kriviek po presiahnutí optimálnej doby vulkanizácie  $t_{c90}$  sa neprejavila reverzia a ustálilo sa tzv. vulkanizačné plató. Dosiahnutie plató efektu je žiadúce pri každom vulkanizačnom procese, najmä však pri lisovaní gumárenských výrobkov s väčšou hrúbkou, u ktorých je nutné na vulkanizačnú teplotu dôkladne prehriať celú hrúbku gumárenskej zmesi. V prípade ustálenia vulkanizačného plató nedochádza k nežiadúcim zmenám vlastností výsledného vulkanizátu. Súčasne je zabezpečené, že pri vulkanizácii výrobkov väčších hrúbok dochádza k rovnomernému zosieťovaniu elastomérskej matrice a nemôže sa stať, že v mieste kontaktu gumárenskej zmesi s formou už je vulkanizačný proces ukončený, zatiaľ čo v strede gumárenskej zmesi vulkanizácia ešte len prebieha [6, 8, 9].



**Obrázok 2 Vulkanizačné krivky pre zmesi s alternatívnym plnivom: a) Zmes 1, b) Zmes 2**

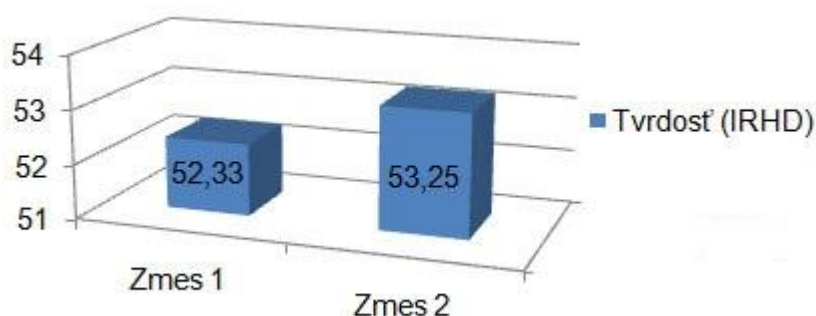
## 2.2 Tvrdosť vulkanizátov

Z nameraných hodnôt tvrdosti vulkanizátov (Tab. 3, Obr. 3) vyplýva, že Zmes 2 s nižším obsahom alternatívneho plniva zo sklárskej výroby vykazoval mierne vyššiu hodnotu tvrdosti. V prípade väčšiny plnív používaných v gumárenskom priemysle sa hodnota tvrdosti zmesí zvyšuje so stúpajúcim obsahom plniva v zmesi. Použité alternatívne plniva patria medzi tzv. polostužujúce až nestužujúce plniva, čo potvrdili hodnoty reologických vlastností. Súčasne ich možno zaradiť do skupiny neaktívnych plnív, na rozdiel od klasických plnív, ako sú sadze a silika.

Pri aplikácii skúmaných alternatívnych plnív došlo pravdepodobne len k mechanickej distribúcii a začleneniu častíc plniva do medzisieťových priestorov elastomérskej matrice. Nakoľko tvrdosť polyméru je ovplyvnená aktivitou vulkanizačného systému, vyšší celkový obsah plnív v Zmesi 1 mohol brániť vzniku väčšieho počtu priečných väzieb pri procese vulkanizácie, čo sa následne prejavilo nižšou tvrdosťou výsledného vulkanizátu.

**Tabuľka 3 Namerané hodnoty tvrdosti vulkanizátov**

Názov zmesi	Tvrdosť (IRHD)
Zmes 1	52,33 ± 0,61
Zmes 2	53,25 ± 0,61



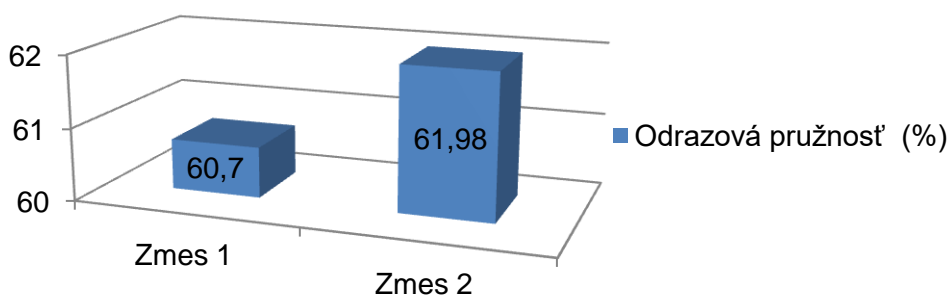
**Obrázok 3 Hodnoty tvrdosti (IRHD) pripravených vulkanizátov**

### 2.3 Odrazová pružnosť vulkanizátov

Odrazová pružnosť je základnou vlastnosťou elastomérsnych vulkanizátov. Testovanie sa zvyčajne vykonáva ako odrazová skúška, pri ktorej sa kyvadlo skúšobného zariadenia nechá dopadnúť na skúšobnú vzorku a meria sa výška následného odrazu kyvadla od vzorky. Výsledky skúšky sa udávajú v percentách [10, 11]. Namerané hodnoty odrazovej pružnosti pripravených zmesí sú uvedené v Tabuľke 4 a graficky znázornené na Obrázku 4. Z výsledkov merania vyplýva, že vyšší obsah alternatívnych plnív (v Zmesi 1) má za následok zníženie odrazovej pružnosti výsledného vulkanizátu. Stanovené hodnoty odrazovej pružnosti pripravených vulkanizátov s obsahom alternatívnych plnív boli v porovnaní s bežnými vulkanizátmi s obsahom sadzí vyššie.

**Tabuľka 4 Namerané hodnoty odrazovej pružnosti elastomérsnych zmesí**

Názov zmesi	Odrazová pružnosť (%)
Zmes 1	60,70 ± 0,20
Zmes 2	61,98 ± 0,09



**Obrázok 4 Namerané hodnoty odrazovej pružnosti elastomérsnych zmesí**

## Záver

Z vyhodnotenia nameraných výsledkov vyplýva, že aplikáciou študovanej kombinácie alternatívnych plnív do elastomérnych zmesí je možné dosiahnuť zlepšenie vlastností výsledných produktov v porovnaní s elastomérnymi systémami s obsahom bežne používaných plnív. Ďalšou nespornou výhodou je nízka cena týchto alternatívnych plnív, čo sa prejaví v zlacnení výsledných produktov. Obsah alternatívnych plnív v pripravených elastomérnych zmesiach mal jednoznačne pozitívny vplyv na hodnoty reologických vlastností a vulkanizačných charakteristík. Pozitívny vplyv sa potvrdil aj dosiahnutím vulkanizačného platô na vulkanizačných krivkách oboch pripravených zmesí. Z vlastností výsledných vulkanizátov vyplýva, že aplikáciou študovaných alternatívnych plnív je možné dosiahnuť optimálne nastavenie vzťahu medzi tvrdosťou a odrazovou pružnosťou, kedy sa dosiahnu vysoké hodnoty odrazovej pružnosti za súčasného zachovania potrebných hodnôt tvrdosti. V prípade väčšiny bežne používaných plnív v gumárskom priemysle platí, že so zvyšovaním tvrdosti dochádza k nežiadúcemu poklesu odrazovej pružnosti vulkanizátov. Na základe výsledkov uskutočnenej štúdie možno konštatovať, že novo pripravené elastomérené systémy s obsahom alternatívnych plnív na báze priemyselných odpadov sa vyznačovali vhodnou kombináciou vyššie zmienených pozitívnych vlastností a môžu byť vhodnou alternatívou pre ich priemyselné využitie.

## PodĎakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu Slovenskej grantovej agentúry - projektom: VEGA 1/0589/17, VEGA 1/0649/17, KEGA 008TnUAD-4/2017 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## Použitá literatúra

- [1] GALOVIČ, P.: Metódy zhodnocovania odpadov [online], Verlag Dashöfer, 2008.
- [2] NORAZLINA, H., FIRDAUS, R. M., HAFIZUDDIN, W.M.: Enhanced properties from mixing natural rubber with recycled polyvinyl chloride by melt blending, In : *Journal of Mechanical Engineering and Sciences (JMES)*, June 2015, vol. 8, p. 1440-1447.
- [3] LIMPER, A., RINKER, M.: Mixing of Rubber Compounds, part 3 Mixing Characteristics of Polymers in an Internal Mixer, 2012, p. 71- 93, ISBN: 978-3-446-41743-4.
- [4] ONDRUŠOVÁ, D., DOMČEKOVÁ, S., PAJTÁŠOVÁ, M., DUBEC, A., MIČICOVÁ, Z., PEČUŠOVÁ, B.: Alternative Filler Based on the Waste from Glass Production and Its Effect on the Rubber Properties, In : *Procedia Engineering*. - ISSN 1877-7058. - Vol.177, 2017, p.462-469.
- [5] BOŽEKOVÁ, S., ONDRUŠOVÁ, D., MIČICOVÁ, Z., PAJTÁŠOVÁ, M., LABAJ, I.: Využitie odpadu zo sklárskej výroby vo funkcii alternatívneho plniva v gumárnských zmesiach. In: *Priemyselné emisie 2016 : Zborník príspevkov zo 6. ročníka vedeckej konferencie*. Trenčín : ASPEK, 2016. s.31-38. ISBN 978-80-88995-09-8.
- [6] MALAČ, J.: *Gumárska technológia* [online], 1.vyd. Zlín, 2005.
- [7] LABAJ, I. , ONDRUŠOVÁ, D., PAJTÁŠOVÁ, M., KOHUTIAR, M., DRÁBIK, R., BAKUS, R.: Aplikácia vedľajšieho energetického produktu vo funkcii alternatívneho plniva do polymérov, *Zborník príspevkov zo 7. ročníka vedeckej konferencie „PRIEMYSELNÉ EMISIE 2017“*, Bratislava : 2017, s. 82 – 89, ISBN 978–80–88995–10-4.
- [8] Matador Rubber s.r.o.: Test methods of rubber materials and product [online], 2007.
- [9] JOSEPH, A. M., BENNY, G., MADHUSOODANAN, K. N., ROSAMMA, A.: Current status of sulphur vulcanization and Devulcanization chemistry: process of vulcanization, *Rubber Science* 28 (1),p. 82-121, 2015.
- [10] Elastocon: Rubber testing [pdf], 2016, 44 p.
- [11] ISO 4622 : Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of rebound resilience [online].