

Mieszanka na bazie surowców odpadowych i wtórnych do otrzymywania gumy twardej oraz jej zastosowanie

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka na bazie surowców odpadowych i wtórnych do otrzymywania gumy twardej oraz jej zastosowanie do wytwarzania sztywnych wyrobów, zwłaszcza profili, szczególnie stosowanych w ogrodnictwie i/ lub sadownictwie.

Guma twarda (w skrajnym przypadku twardości ebonit) otrzymywana jest w wyniku wulkanizacji mieszanki kauczukowej na bazie kauczuku dienowego, zwykle kauczuku naturalnego, zawierającej duże ilości siarki, około 40 części wagowych, a nawet ponad 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, zwykle niewielką ilość przyspieszacza i inne składniki. Guma miękka, elastyczna zawiera do 3 części wagowych siarki i inne składniki. W wyniku reakcji siarki z wiązaniami podwójnymi kauczuku powstaje sieć o dużej gęstości, wiązania podwójne zostają wysyczone. Zmiany te nadają gumie wysoką twardość, czyniącą z niej materiał sztywny, łatwo dający się obrabiać mechanicznie, w podwyższonej temperaturze częściowo plastyczny. Ebonit od gumy miękkiej, zawierającej do 3 części wagowych siarki jest bardziej wytrzymały na ścieranie, ale za to bardziej kruchy. Guma twarda dzięki wysyceniu wiązań podwójnych kauczuku jest bardzo odporny na starzenie cieplne, tlenowe, ozonowe czy działanie czynników chemicznych. Jest dobrym izolatorem ciepła, nie przewodzi prądu elektrycznego. Dzięki swoim właściwościom gumę twardą stosuje się do wyrobu: skrzynek akumulatorowych, wykładzin ochronnych i antykorozyjnych, ustników fajek, drobnego sprzętu elektrotechnicznego i części aparatury chemicznej, elementów izolacyjnych w przemyśle elektrotechnicznym, chemicznym i w radiotechnice, tanich instrumentów muzycznych (z grupy dętych drewnianych, np. obój, rożek angielski), rękojeści np. noży, ustników do instrumentów dętych drewnianych - saksofon, klarnet i inne. Oryginalnym zastosowaniem gumy twardej jest wykorzystanie jej jako warstwy wzmacniającej i usztywniającej, wewnętrznej w wężu z gumy miękkiej (US6298884).

Zużyte wyroby gumowe, zwłaszcza opony poddaje się odzyskowi energetycznemu, produktowemu i recyklingowi materiałowemu. Recykling energetyczny polega na spalaniu

gumy, głównie w cementowniach oraz na pirolizie gumy prowadzącej do otrzymania surowców energetycznych do spalania. Recykling produktowy to ponowne użycie zużytego wyrobu w pierwotnym zastosowaniu, np. opony bieżnikowane. Recykling materiałowy natomiast to odzyskanie materiałów ze zużytych wyrobów i zastosowanie ich w pierwotnych lub innych wyrobach. Jako podstawowe przykłady można podać: mechaniczne rozdrobnienie gumy do postaci granulatu lub pyłu i wykorzystanie granulatu czy pyłu w produkcji opon, czy innych wyrobów gumowych oraz poddanie zużytej gumy regeneracji mechano-chemicznej, otrzymanie tzw. regeneratu gumowego, który można ponownie przetwarzać i wulkanizować i zastosowanie go jako zamiennika kauczuku do otrzymywania nowych wyrobów gumowych.

Mieszanka na bazie surowców odpadowych i wtórnych do otrzymywania gumy twardej oraz jej zastosowanie według wynalazku składa się z: regeneratu gumowego, otrzymanego w wyniku procesu regeneracji a więc dewulkanizacji i uplastycznienia zużytych wyrobów gumowych czy gumowych odpadów produkcyjnych, w ilości 10 – 100 części wagowych; granulatu gumowego, otrzymanego ze zużytych wyrobów gumowych czy gumowych odpadów produkcyjnych, w ilości 0 - 90 części wagowych z plastyfikatorów w ilości 0 - 30 części wagowych; z substancji sieciującej, w ilości 8 – 50 części wagowych; przyspieszacza procesu sieciowania w ilości 0 – 10 części wagowych; oraz aktywatorów wulkanizacji, napełniaczy, włókien wzmacniających, glikoli, związków poprawiających oddziaływanie napełniacz – kauczuk łącznie w ilości 0 - 50 części wagowych.

Jako granulatu korzystnie stosuje się granulaty otrzymane ze zużytych opon samochodowych lub innych zużytych odpadów gumowych albo odpadów poprodukcyjnych o rozmiarze ziarna od 0,1 mm do 5 mm.

Jako regenerat gumowy korzystnie stosuje się regeneraty otrzymane w procesach regeneracji parowo-olejowej lub mechano-chemicznej gumy ze zużytych wyrobów.

Jako substancję sieciującą korzystnie stosuje się siarkę pozyskaną w procesach odsiarczania ropy naftowej czy spalin, a także siarkę kopalnianą.

Jako plastyfikatory korzystnie stosuje się substancje bitumiczne - asfalt drogowy, przemysłowy, mineralne oleje aromatyczne lub naftenowe i ich mieszaniny.

Jako przyspieszacz wulkanizacji korzystnie stosuje się związki z grupy przyspieszaczy sulfenamidowych, tiuramowych, tiazolowych, w szczególności CBS, TBBS, TMTD, MBT, MBTS oraz ich mieszaniny.

Jako aktywator wulkanizacji korzystnie stosuje się mieszaninę tlenku metalu, tlenku cynku z kwasami tłuszczowymi stearynowym, palmitynowym i innymi.

Jako włókna wzmacniające korzystnie stosuje się cięte włókna mineralne, szklane, bazaltowe, cięte włókna organiczne syntetyczne i naturalne, poliestrowe, poliamidowe, węglowe, celulozowe, lniane.

Jako napełniacze korzystnie stosuje się kredę, kaolin, krzemionkę, sadzę.

Jako glikole korzystnie stosuje się glikol dietylenowy i glikole polietylenowe.

Jako związki poprawiające oddziaływania napelniacz – kauczuk korzystnie stosuje się silany.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie powyższej mieszanki jako składnika wyjściowego do wytwarzania wyrobów, zwłaszcza profili litych lub wewnątrz pustych jedno albo wielowarstwowych o dowolnym przekroju wzdłużnym i poprzecznym oraz dowolnych wymiarach.

Guma twarda będąca przedmiotem wynalazku opracowana została z wykorzystaniem tanich surowców wtórnych: granulatów i pyłu oraz regeneratu gumowego otrzymanych z zużytych opon samochodowych lub innych zużytych odpadów gumowych albo odpadów poprodukcyjnych. Dodatkowo jako środek sieciujący wykorzystano tanią siarkę odpadową uzyskaną np. w wyniku procesów odsiarczania w przeróbce ropy naftowej czy oczyszczania spalin, natomiast jako plastyfikator zastosowano tanie plastyfikatory bitumiczne.

Gumę twardą standardowo otrzymuje się z kauczuków dienowych, np. naturalnego. Znana jest guma twarda otrzymana na bazie regeneratu gumowego. W przeprowadzonych pracach nieoczekiwanie okazało się, że gumę twardą można otrzymać stosując mieszaniny granulatu gumowego z regeneratem gumowym. Ponieważ granulaty gumowy jest gumą miękką wprowadzenie go do mieszanki kauczukowej na bazie regeneratu powinno skutkować obniżeniem ogólnej twardości wulkanizatu i skutkować niemożnością otrzymania w ten sposób gumy twardej. Jak wykazały badania tak się jednak nie stało. Prawdopodobnie część zespołu sieciującego (siarka i przyśpieszacz) dodanego do fazy regeneratu w trakcie sporządzania mieszanki i wulkanizacji migruje do cząstek granulatu i powoduje podniesienie jego twardości dzięki czemu twardość materiału może osiągnąć wysoka wartość. Faza wprowadzonego granulatu jednak jest miększa od fazy usieciowanego regeneratu, dzięki temu opracowana guma twarda częściowo likwiduje problem łatwego pęknięcia ebonitu, jest twarda ale bardziej elastyczna od klasycznego ebonitu.

Guma twarda obok wielu standardowych dla niej zastosowań może być użyta do otrzymywania palików (pali, tyczek, prętów, sztywnych węży, pełnych i pustych w środku) stosowanych w ogrodnictwie czy sadownictwie. Paliki wykorzystuje się do podtrzymywania sadzonek, roślin czy drzewek, które w okresie owocowania mogą pod własnym ciężarem ulec złamaniu. W przypadku np. tyczek sadowniczych są to zwykle pręty, rury o długości 3 m i średnicy 16 – 100 mm.

Paliki w Polsce początkowo wykonywane były z drewna sosnowego i olchowego. Następnie rozpowszechniły się tyczki wykonane z drewna bambusowego. Problemem obu typów jest konieczność ich impregnacji zabezpieczającej przed starzeniem (gnicie) w ziemi (tyczki są wbijane na głębokość około 10 cm w ziemię) i na powietrzu. Kolejną niedogodnością jest brak odporności na wilgoć i problem z tzw. „przejściami przez zero”, powodującymi pęknięcie

tyczek w okresie zimowym.

Tyczki wykonane z metalu, zwłaszcza lekkiego, są odporne na starzenie czy niskie temperatury, jednak ich wadą jest wysoka przewodność cieplna oraz zimna, która w zimę powoduje przemrażanie korzeni roślin czy drzewek, co powodują wbite w ziemię tyczki.

Ostatnio pojawiły się paliki wykonane z tworzy sztucznych, głównie z twardego PCV. Nie mają one wad poprzednich ale nie są odporne na działanie niskiej temperatury i w zimę łatwo ulegają zniszczeniu.

Opracowany materiał gumy twardej i zastosowanie go do otrzymywania palików rozwiązuje powyższe problemy dotychczasowego stanu techniki. Guma twarda odporna jest na starzenie cieplne, tlenowe, chemiczne, jest dobrym izolatorem i wykazuje lepsze właściwości niskotemperaturowe od tworzyw.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład 1. Odważono składniki mieszanki do otrzymania gumy twardej: 500 g Regeneratu, 250 g siarki, 50 g tiuramu, 50 g kredy strącanej, 50 g kaolinu, 50 g krzemionki strącanej, 100 g sadzy N550, 10 g glikolu dietylenowego, 5 g silanu Si69.

Za pomocą dwuwalcarki o średnicy walców 300 mm, długości 600 mm, frykcji 1,3, temperaturze walców około 50 °C, standardową procedurą składniki wymieszano i wykonano mieszankę na gumę twardą.

Po upływie kilku godzin za pomocą dwuwalcarki mieszankę odświeżono przez parokrotne zrolowanie i wyciągnięto płytę o grubości 3 mm. odpowiednią ilość mieszanki, w nadmiarze 20 %, wprowadzono do gniazda formy tłocznej o wymiarach 120x120x2 mm. Mieszankę wulkanizowano (sieciovano) w prasie laboratoryjnej pod ciśnieniem 0,5 MPa, w temperaturze 150 °C przez 100 min. Otrzymano w ten sposób płytki materiału, z których wycięto próbki do badań mechanicznych, odporności na niskie temperatury (temperaturę kruchości). Otrzymano następujące wyniki: wytrzymałość na zerwanie - TS_b wynosiło 32 MPa, wydłużenie przy zerwaniu - E_b wynosiło 25%, twardość Shore A ponad 90 °ShA, temperatura kruchości -5 °C.

Z pozostałej części mieszanki, za pomocą jednoślindakowej wytłaczarki wytłoczono wąż (tyczkę) o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości ścianki 1 mm i długości 80 cm. Tyczkę zwulkanizowano w autoklawie, pod ciśnieniem 0,4 MPa nasyconej pary wodnej, w czasie 180 min. Otrzymano sztywną, mocną tyczkę o gładkiej powierzchni.

Przykład 2. Odważono składniki mieszanki do otrzymania gumy twardej: 50 g regeneratu, 450 g granulatu o rozmiarze ziarna 2-5 mm, 150 g asfaltu drogowego, 40 g siarki; 25 g tlenku cynku, 10 g stearyny; 10 g włókien z recyklingu opon.

Za pomocą dwuwalcarki o średnicy walców 300 mm, długości 600 mm, frykcji 1,3, temperaturze walców około 50 °C, standardową procedurą składniki wymieszano i wykonano mieszankę na gumę twardą.

Po upływie kilku godzin za pomocą dwuwalcarki mieszankę odświeżono przez parokrotne zrolowanie i wyciągnięto płytę o grubości 3 mm. odpowiednią ilość mieszanki, w nadmiarze 20 %, wprowadzono do gniazda formy tłocznej o wymiarach 120x120x2 mm. Mieszankę wulkanizowano w prasie laboratoryjnej pod ciśnieniem 0,5 MPa, w temperaturze 150 °C przez 100 min. Otrzymano w ten sposób płytki materiału, z których wycięto próbki do badań mechanicznych, odporności na niskie temperatury (temperaturę kruchości). Otrzymano następujące wyniki: TS_b wynosiło 6,2 MPa, E_b wynosiło 69%, twardość Shore A ponad 84 °ShA, temperatura kruchości -16 °C.

Z pozostałej części mieszanki, za pomocą jednoślindakowej wytłaczarki wytłoczono pełny pręt o średnicy zewnętrznej 100 mm, długości 150 cm. Pręt zwulkanizowano w autoklawie, pod ciśnieniem 0,5 MPa nasyconej pary wodnej, w czasie 160 min. Otrzymano sztywny, mocny pręt o nierównej powierzchni.

Przykład 3. Odważono składniki mieszanki do otrzymania gumy twardej: 250 g regeneratu, 250 g Granulatu o rozmiarze ziarna 0,5-2,5 mm, 100 g asfaltu przemysłowego, twardego, 100 g Siarki, 5 g tiuramu; 20 g tlenku cynku, 7,5 g Stearyny, 5 g ciętych włókien bazaltowych; 100 g kredy, 100 g kaolinu.

Za pomocą dwuwalcarki o średnicy walców 300 mm, długości 600 mm, frykcji 1,3, temperaturze walców około 50 °C, standardową procedurą składniki wymieszano i wykonano mieszankę na gumę twardą.

Po upływie kilku godzin za pomocą dwuwalcarki mieszankę odświeżono przez parokrotne zrolowanie i wyciągnięto płytę o grubości 3 mm. odpowiednią ilość mieszanki, w nadmiarze 20 %, wprowadzono do gniazda formy tłocznej o wymiarach 120x120x2 mm. Mieszankę wulkanizowano w prasie laboratoryjnej pod ciśnieniem 0,5 MPa, w temperaturze 150 °C przez 100 min. Otrzymano w ten sposób płytki materiału, z których wycięto próbki do badań mechanicznych, odporności na niskie temperatury (temperaturę kruchości). Otrzymano następujące wyniki: TS_b wynosiło 9,1 MPa, E_b wynosiło 44%, twardość Shore A ponad 89 °ShA, temperatura kruchości -12 °C.

Z pozostałej części mieszanki, za pomocą jednoślindakowej wytłaczarki wytłoczono wąż o średnicy zewnętrznej 40 mm, grubości ścianki 4 mm i długości 320 cm. Wąż zwulkanizowano w autoklawie, pod ciśnieniem 0,4 MPa nasyconej pary wodnej, w czasie 180 min. Otrzymano sztywny, mocny palik o chropowatej powierzchni.

Przykład 4. Odważono składniki mieszanki do otrzymania gumy twardej: 150 g regeneratu, 350 g granulatu o rozmiarze ziarna 0,1-0,7 mm, 90 g asfaltu drogowego, 60 g Siarki, 3 g tiuramu; 50 g kredy, 50 g kaolinu.

Za pomocą dwuwalcarki o średnicy walców 300 mm, długości 600 mm, frykcji 1,3, temperaturze walców około 50 °C, standardową procedurą składniki wymieszano i wykonano mieszankę na gumę twardą.

Po upływie kilku godzin za pomocą dwuwalcarki mieszankę odświeżono przez parokrotne zrolowanie i wyciągnięto płytę o grubości 3 mm. odpowiednią ilość mieszanki, w nadmiarze 20 %, wprowadzono do gniazda formy tłocznej o wymiarach 120x120x2 mm. Mieszankę wulkanizowano w prasie laboratoryjnej pod ciśnieniem 0,5 MPa, w temperaturze 150 °C przez 100 min. Otrzymano w ten sposób płytki materiału, z których wycięto próbki do badań mechanicznych, odporności na niskie temperatury (temperaturę kruchości). Otrzymano następujące wyniki: TS_b wynosiło 8,2 MPa, E_b wynosiło 65%, twardość Shore A ponad 87 °ShA, temperatura kruchości -15 °C.

Z pozostałej części mieszanki, za pomocą jednoślindakowej wytłaczarki wytłoczono wąż o średnicy zewnętrznej 25 mm, grubości ścianki 3 mm i długości 300 cm. Wąż zwulkanizowano w autoklawie, pod ciśnieniem 0,4 MPa nasyconej pary wodnej, w czasie 180 min. Otrzymano sztywny, mocny palik o lekko chropowatej powierzchni.

Przykład wykonania 5. Odważono składniki mieszanki do otrzymania gumy twardej: 125 g regeneratu, 375 g granulatu o rozmiarze ziarna 0,1-1,5 mm, 50 g plastyfikatora typu TDAE, 70 g siarki, 6 g CBS oraz składniki do otrzymania gumy miękkiej: 500 g regeneratu, 100 g kaolinu, 5 g glikolu polietylenowego 400, 6 g siarki, 5 g MBTS, 50 g asfaltu drogowego.

Za pomocą dwuwalcarki o średnicy walców 300 mm, długości 600 mm, frykcji 1,3, temperaturze walców około 50 °C, standardową procedurą składniki receptur wymieszano i wykonano mieszanki na gumę twardą i miękką.

Po upływie kilku godzin za pomocą dwuwalcarki mieszanki odświeżono przez parokrotne zrolowanie i wyciągnięto płyty o grubości 3 mm. Odpowiednie ilości mieszanek, w nadmiarze 20 %, wprowadzono do gniazd formy tłocznej o wymiarach 120x120x2 mm. Mieszanki wulkanizowano w prasie laboratoryjnej pod ciśnieniem 0,5 MPa, w temperaturze 150 °C przez 100 min twardą i 16 min miękką. Otrzymano w ten sposób płytki materiałów, z których wycięto próbki do badań mechanicznych, odporności na niskie temperatury (temperaturę kruchości). Otrzymano następujące wyniki, w przypadku gumy twardej: TS_b wynosiło 6,5 MPa, E_b wynosiło 55%, twardość Shore A około 87 °ShA, temperatura kruchości -15 °C, w przypadku gumy miękkiej: TS_b wynosiło 12 MPa, E_b wynosiło 250%, twardość Shore A ponad 58 °ShA, temperatura kruchości -5 °C.

Z pozostałości mieszanki na gumę twardą, za pomocą jednoślindakowej wytłaczarki wytłoczono wąż o średnicy zewnętrznej 20 mm, grubości ścianki 2 mm i długości 120 cm.

Następnie wytłoczony waż owinięto spiralnie, w obu kierunkach, poliestrową tkaniną kordową. Mieszkankę miękką wykalandrowano na płytę o grubości 2 mm i pocięto na pasy o szerokości 50 mm, po czym owinięto nimi waż układając spiralnie, na styk. Wąż zwulkanizowano w autoklawie, pod ciśnieniem 0,4 MPa nasyconej pary wodnej, w czasie 180 min. Otrzymano sztywny, dodatkowo wzmocniony palik o gładkiej powierzchni.

Chociaż wynalazek został objaśniony za pomocą wybranych przykładów jego realizacji, to jest zrozumiałe, że możliwe są wielorakie modyfikacje, objęte zakresem ochrony zawartym w zastrzeżeniach patentowych.

Z up. DYREKTORA
RZECZNIK PATENTOWY

Jan Michałek